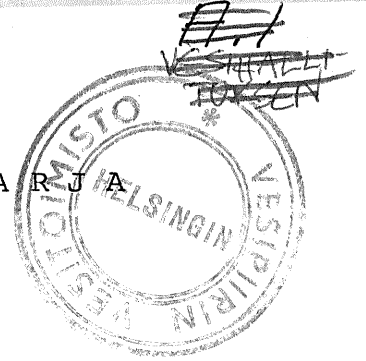


VESIHALLITUKSEN MONISTESARJA

1982 : 146

Nordmiljö-80 projektin soveltamis-
mahdollisuudet Suomessa.

Vesihallituksen ja Suomen Metsä-
teollisuuden Keskusliiton yhteisen
työryhmän muistio.



1982 : 146

Nordmiljö-80 projektin soveltamis-
mahdollisuudet Suomessa.

Vesihallituksen ja Suomen Metsä-
teollisuuden Keskusliiton yhteisen
työryhmän muistio.

Vesihallitukselle

Vesihallitus asetti 26.11.1980 työryhmän selvittämään Nordmiljö 80-projektin tulosten soveltamismahdollisuuksia ja hyväksikäyttöä Suomessa. Työryhmän tuli ensisijaisesti ottaa kantaa niihin projektin suosituksiin jotka koskevat

- metsäteollisuuden jätevesien liuenneen, hajotessaan happea kuluttavan orgaanisen aineksen seuraamiseen käytetyn biologisen menetelmän (BOD_7) korvaamista tekniseen seurantaan paremmin soveltuvalla kemiallisella määrittelyksellä (TOD tai COD), sekä

- siirtymistä jätevesien kiintoainemäärityksessä nykyistä suurempaan huokoskokoon.

Työryhmän tuli lisäksi tarkastella projektin yhteydessä valmistuneen runsaan osaraporttiaineiston muita hyväksikäyttömahdollisuuksia.


Työryhmän puheenjohtajaksi vesihallitus nimesi vs. toimistopäällikkö Raimo Penttosen ja muiksi jäseniksi laboratorion päällikkö Kirsti Haapalan, maatalous- ja metsätieteiden kandidaatti Jukka Muhosen, diplomi-insinööri Seppo Ruonalan, insinööri Raimo Kettusen G.A. Serlachius Oy:n Mäntän tehtailta, diplomi-insinööri Ensio Malmin Suomen Metsäteollisuuden Keskusliitto ry:stä, tutkija Brita Starckin Oy Keskuslaboratoriosta sekä diplomi-insinööri Ilpo Vettenrannan Enso-Gutzeit Oy:stä. Sihteereiksi työryhmä valitsi diplomi-insinööri Kalle Noukan vesihallituksesta sekä tutkija Brita Starckin.

Työryhmä on tehtävänsä suorittamiseksi kokoontunut 9 kertaa.

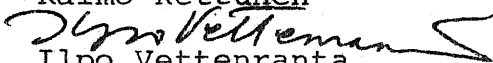
Suoritettuaan tehtävänsä työryhmä kunnioittavasti jättää laatimansa muistion vesihallitukselle sekä esittää, että vesihallitus ottaisi sen huomioon metsäteollisuuden velvoite-tarkkailua koskevia valvontaohjeita tarkistettaessa.

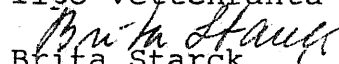
Helsingissä 25 päivänä lokakuuta 1982

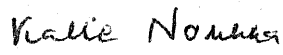

Raimo Penttonen


Ensio Malmi

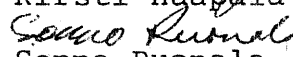

Raimo Kettunen



Ilpo Vettenranta


Brita Starck


Kalle Noukka


Kirsti Haapala


Seppo Ruonala


Jukka Muhonen

SISÄLLYSLUETTELO

	Sivu
Johdanto	4
Tiivistelmä	5
Inledning	7
Sammanfattning	8
1. ORGAANISEN AINEEN MITTAUSMENETELMÄN KEHITTÄMINEN	10
1.1 Jätevesien liuenneen orgaanisen aineen vaikutus vesistössä	10
1.2 Orgaanisen aineen mittaussmenetelmät	10
1.21 Orgaaninen kokonaishiili (TOC)	10
1.22 Hapenkulutusmenetelmät	11
1.221 BOD	12
1.222 COD _{Mn}	15
1.223 COD _{Cr}	15
1.224 TOD	15
1.3 Menetelmien tarkastelua ja vertailua	16
1.4 Näkökohtia vedenlaatuennusteiden laadinnan kannalta	18
1.5 Kansainvälinen tilanne	19
1.6 Johtopäätöksiä	20
2. JÄTEVEDEN KIINTOAINEMÄÄRITYKSEEN LIITTYVIÄ ONGELMIA	21
2.1 Kiintoaineen vaikutus vesistöissä	21
2.2 Kiintoaineen vaikutukset kalatalouden kannalta	22
2.3 Jäteveden kiintoaine	23
2.4 Kiintoaineen määrittäminen	25
2.41 Gravimetriset määritykset	25
2.42 Laskeutuvat aineet	25
2.43 Optiset menetelmät	29
2.5 Nykyisen standardimenetelmän tausta	30
2.6 Kiintoainemääritys Suomen metsäteollisuudessa	31
2.7 Kiintoainemääritys muissa maissa	32
2.8 Menetelmien tarkastelua	33
3. MUUN OSARAPORTTIAINEISTON HYVÄKSIKÄYTTÖ-MAHDOLLISUUDET	36
4. YHTEENVETO JA SUOSITUKSET	36
LIITE 1 : BOD ₇ :n ESTIMOINTI TOD:llä. TILASTOLLINEN TARKASTELU	
LIITE 2 : TIIVISTELMÄT TÄRKEIMMISTÄ NORDMILJÖ 80-RAPORTEISTA	

JOHDANTO

Pohjoismaiden metsäteollisuus toteutti vuosina 1975-79 laajan mittausteknisen tutkimusprojektin (Nordmiljö 80), jonka tavoitteina oli

löytää tarkoituksenmukaisia ja mahdollisimman yleis-päteviä menetelmiä metsäteollisuuden ympäristövalvontaan

täsmentää metsäteollisuuden päästöjä luonnehtivat parametrit,

kehittää järjestelyjä prosessin ohjaamiseksi siten, että korkean ja tasaisen tuotannon ylläpitäminen on mahdollista ympäristönsuojelutavoitteista tinkimättä.

Kunkin maan ympäristönsuojeluviranomaisilla oli edustajansa projektin johtoryhmässä ja heillä oli siten tilaisuus seurata projektin toteuttamista.

Joskaan projekti ei tähdännyt uusien menetelmien kehittämiseen, se antoi kuitenkin runsaasti tietoutta mm. jätevesien seurannassa käytettävien menetelmien soveltuvuudesta ja päästöjen valvontajärjestelmistä yleensä. Projektissa päädyttiin myös esittämään eräitä suosituksia, joihin viranomaiset eivät kuitenkaan projektin kestäessä katsoneet voivansa ottaa kantaa.

Nordmiljö 80 projektin suositukset koskivat muun muassa metsäteollisuuden jätevesipäästöjen valvonnassa käytettyjä keskeisiä parametrejä, so. menetelmiä, joiden avulla seurataan jätevesien johtamista koskeviin lupapäätöksiin sisältyvien velvoittavien kuormitusrajoitusten toteuttamista. Selvittääkseen näiden suositusten käyttöönottomahdollisuuksia

Suomessa vesihallitus ja Suomen Metsäteollisuuden Keskusliitto asettivat vuonna 1980 yhteisen työryhmän. Työryhmä sai tehtäväkseen ottaa kantaa projektin suositteluun valvontakäytännön muutokseen orgaanisen aineen ja kiinto-aineen kohdalla. Lisäksi sen tuli tarkastella projektin tuottaman muun, vesiensuojelua palvelevan tietoaaineiston hyväksikäyttömahdollisuuksia.

TIIVISTELMÄ

Tarkastellessaan päästöjen orgaanisen aineksen määritysmenetelmiä työryhmä yhtyi NM 80 projektin käsitykseen, että olisi eduksi, jos samaa määritysmenetelmää voitaisiin käyttää sekä tehtaan sisäisessä tarkkailussa että päästövalvonnassa. Menetelmän tulee antaa nopeasti tietoja jäteveden laadun muutoksista. BOD₇-menetelmä ei täytä tätä vaatimusta, kun sitä vastoin kokonaishapenkulutus antaa nopeasti tiedon. Käyttötarkkailussa TOD- tai COD_{Cr}-menetelmä onkin BOD₇-määritystä tarkoituksenmukaisempi. Kuormitustarkkailun osalta on sen sijaan otettava huomioon BOD₇-määrityksen vakiintunut asema. Työryhmä suosittaa, että vesistöihin joutuvan jätekuorman mittana edelleenkin käytettäisiin BOD₇:ää niin lupaehdoissa kuin vesistöjen kuormituslaskelmissakin. Mainittu BOD₇ voidaan kuitenkin työryhmän käsityksen mukaan määrittää myös epäsuorasti TOD:n tai COD_{Cr}:n avulla. Tällaisen epäsuoran määrityksen etuina työryhmä pitää tulosten saannin nopeutumista sekä myös tulosten luotettavuuden lisääntymistä, koska mittaus-tiheys kokonaishapenkulutusmenetelmää käytettäessä voi olla aikaisempaa suurempi.

Työryhmä on selvittänyt niitä ehtoja, joilla siirtyminen epäsuoraan määritykseen voitaisiin hyväksyä. Työryhmän käsityksen mukaan siirtyminen voisi tapahtua tehdaskohtaisesti pitkäkköän kauden aikana sen jälkeen, kun on koottu riittävästi tietoja kunkin tehtaan jätevesistä. Työryhmä

on kehittänyt myös menetelmän, jonka avulla voidaan pää-
tellä tapauskohtaisesti, milloin on olemassa edellytykset
nykyisen käytännön muuttamiseen.

Kiintoainemäärityksen osalta työryhmä toteaa, että nykyinen
määritysmenetelmä sulkee piiriinsä aineryhmiä, jotka käyt-
täytyvät vesistössä varsin eri tavoin ja poikkeavat siten
myös vaikutustensa luonteen puolesta toisistaan. Määrityk-
sen antamalla informaatiolla ei tästä syystä ole selkeitä
yhteyksiä tapahtumiin vastaanottavassa vesistössä. Työryhmä
pitääkin kiintoainemäärityksen kehittämistä sinänsä perustel-
tuna. Työryhmä katsoo kuitenkin, että Nordmiljö 80 -projek-
tin suosittelman vaihtoehdon käyttöön ottoon ei ainakaan
toistaiseksi ole riittäviä edellytyksiä. Sen sijaan työryhmä
katsoo, että kiintoainemäärityksen kehittäminen tulisi tehdä
laajemman tarkkailujärjestelmien kehitystyön yhteydessä noudat-
taen tällöin mm. periaatteita, joita on Nordmiljö 80 -projektin
aineistossa esitetty.

Työryhmä on tarkastellut myös ilmastetussa lammikossa synty-
vän biolietteen ja ligniinisakan aiheuttamia määritysongelmia
ja puoltaa niiden erillistä tarkastelua ja huomioon ottamista
myös lupaehtoja harkittaessa.

Selvitettäessään projektin tuottamaa, vesiensuojelua koskevaa
aineistoa työryhmä on todennut sen olevan varsin runsas ja
sisältävän monia sovellettavissa olevia ehdotuksia. Mietin-
töön on liitetty tärkeimpien osaraporttien yhteenvedot.

INLEDNING

Den nordiska skogsindustrin förverkligade under åren 1975 - 79 ett omfattande mättekniskt forskningsprojekt (NORDMILJÖ 80) vars målsättning var att :

- finna ändamålsenliga och möjligast allmängiltiga kontrollmetoder för miljövården inom skogsindustrin
- precisera parametrar för karakterisering av skogsindustriella utsläpp
- utveckla system för styrning av processen på sätt som gör det möjligt att upprätthålla en hög och jämn produktion utan avkall på kraven från miljövården.

Miljövårdsmyndigheterna i varje land var representerade i projektets ledningsgrupp och kunde sålunda följa med arbetet inom projektet.

Trots att projektet inte syftade till att utveckla nya metoder, gav det stor kunskap om ändamålsenligheten hos de metoder som används för kontroll av avloppsvatten och om kontrollsystern för utsläpp i allmänhet. Projektet beslöt även att ge vissa rekommendationer, till vilka myndigheterna dock inte ansåg sig kunna ta ställning under projektiden. Rekommendationerna givna inom projektet NORDMILJÖ 80 gäller bl.a. de centrala parametrar, som används för kontroll av avloppsvattenutsläpp. Det vill säga metoder för övervakning av att villkoren, för begränsning av belastningen på vattendraget, i tillstånden för utsläpp av avloppsvatten uppfylls.

Vattenstyrelsen och Finlands Skogsindustri Centralförbund tillsatte år 1980 en gemensam arbetsgrupp med uppgift att utreda möjligheterna att tilllämpa dessa rekommendationer i Finland. Enligt arbetsgruppens mandat skulle den ta ställning till de av projektet rekommenderade ändringar i gällande praxis för bestämning av organisk substans och suspenderade ämnen. Arbetsgruppen skulle även överväga möjligheterna att utnyttja annan kunskap som framkommit inom projektet och som ansluter sig till miljövården.

SAMMANFATTNING

Vid granskningen av metoderna för mätning av organisk substans i utsläpp omfattade arbetsgruppen uppfattningen inom projektet NORDMILJÖ 80, att det vore en fördel att kunna använda samma bestämningsmetod för såväl fabriksintern övervakning som utsläppskontroll. Metoden bör ge snabb information om förändringar i avloppsvattnets kvalitet. BOD_7 - metoden uppfyller inte detta krav, medan däremot den totala syreförbrukningen ger snabb information. Vid driftskontroll är TOD- eller COD_{Cr} -metoderna mera ändamålsenliga än BOD_7 - bestämningen. Däremot bör man vid kontroll av belastningen beakta BOD_7 - bestämmningens hävdvunna ställning. Arbetsgruppen rekommenderar därför att man även i fortsättningen använder BOD_7 som mått på belastningen på vattendraget såväl i tillstånd som vid beräkningar. Arbetsgruppen är dock av den uppfattningen att nämnda BOD_7 kan bestämmas även indirekt som TOD eller COD_{Cr} . Fördelarna med den indirekta mätningen är snabbare information samt större mätningssnoggrannhet, eftersom bestämningen av den totala syreförbrukningen möjliggör en större mättäthet än bestämningen av BOD_7 .

Arbetsgruppen har utrett villkoren för att en övergång till indirekt mätning skall kunna godkännas. Enligt arbetsgruppen kan övergången vid en enskild fabrik ske efter det, att tillräckliga data under en tillräckligt lång tid erhållits om fabriakens utsläpp. Arbetsgruppen har även utarbetat en metod för att man i varje enskilt fall skall kunna avgöra om förutsättningar för en ändring i gällande praxis föreligger.

Beträffande den suspenderade substansen konstaterar arbetsgruppen att den nuvarande metoden mäter substansgrupper, som uppför sig helt olika i vattendraget och som således även inverkar olika på vattendraget. Det finns inget klart samband mellan analysresultatet och effekten på vattendraget. Arbetsgruppen anser en vidare utveckling av metoden befogad. Arbetsgruppens åsikt är, ett det inte ännu föreligger tillräckliga skäl för en övergång till det av projektet Nordmiljö 80 rekommenderade alternativet. Däremot anser arbetsgruppen att en utveckling av metoden för bestämning av suspenderad substans bör ingå som en del i utvecklingen av mera omfattande övervakningssystem. Härvid bör bl.a. de principer som framförts av Nordmiljö 80 beaktas.

Arbetsgruppen har även behandlat de problem vid bestämningen, som uppstår när bioslam och ligninfällning bildas i luftade dammar och rekommenderar att dessa diskuteras och beaktas när riktvärdena i tillstånden fastställs.

Vid genomgång av övrigt material rörande miljövärden, som framkommit inom projektet konstaterar arbetsgruppen att det är stort och innehåller många användbara förslag. Sammandrag av de viktigaste delrapporterna ingår som bilaga i betänkandet.

1. ORGAANISEN AINEEN MITTAUSMENETELMÄN KEHITTÄMINEN

1.1 Jätevesien liuenneen orgaanisen aineen vaikutus vesistössä

Metsäteollisuuden jätevedet sisältävät lukuisia eri tyyppisiä liuenneita orgaanisia aineita, joista osa on helposti ja osa vaikeasti hajoavia. Edellisiin kuuluvat hiilihydraatit, orgaaniset hapot ja alkoholit ja jälkimmäisiin ligniini ja muita fenoliryhmiä sisältävät yhdisteet. Ligniiniyhdisteet, jotka ovat vastustuskykyisiä mikrobiologista hajoamista vastaan, vaikuttavat mm. vesistön veden valonläpäisykykyyn.

Metsäteollisuuden jätevesien liuennut orgaaninen aine aiheuttaa hajotessaan hapen kulumista vesistössä. Tämä puolestaan heikentää kalojen elinmahdollisuuksia ja vaikuttaa muutoinkin vesistön eliökoostumukseen. Hapenkulutuksen ollessa niin voimakasta, että happi loppuu, rikkiyhdisteet voivat pelkistyä sulfidiksi. Kun happi loppuu pohjalietteen pinnalta, liukenee mm. ravinteita.

1.2 Orgaanisen aineen mittausmenetelmät

Jätevesien orgaanisten aineiden määrä voidaan mitata epäsuorasti orgaanisena hiilenä tai hapenkulutuksena. Sen sijaan ei voida mitata orgaanisen aineen massaa luotettavasti. Graviimetrinen määrittäminen hehkutushäviönä on sekä aikaa vievä että epätarkka.

1.21 Orgaaninen kokonaishiili (TOC)

Orgaaninen kokonaishiili, TOC, on hyvin määriteltävy suuri, joka ilmoittaa orgaanisen hiilen kokonaismäärän. Hiilen määrä ja orgaanisen aineen massan välinen korrelaatio on riippuvainen orgaanisen aineen koostumuksesta (taulukko 1). TOC-määrittäminen on laitemenetelmä. Määrittäminen on helppo ja nopea suorittaa. Markkinoilla on erityyppisiä TOC-laitteita. TOC-mittaus on erotuskyvyltään herkkä määrittäminen ja se sopii siten myös talous- ja luonnonvesille. Mittausta häiritsee näytteen

sisältämä kiintoaine ja näytteet on tästä syystä usein homogenisoitava ennen määrittystä.

1.22 Hapenkulutusmenetelmät

Hapenkulutus on se määrä happea, jonka orgaaninen aine kuluttaa tietyissä oloissa. Hapetusaste riippuu määrittämismenetelmästä. Ainoastaan kokonaishapenkulutus on hyvin määriteltävy suuri, mutta sen korrelaatio orgaanisen aineen massan kanssa on riippuvainen koostumuksesta (taulukko 1).

Taulukko 1. Orgaanisen hiilen (TOC) ja teoreettisen hapenkulutuksen (ThOD) suhde massaansa eräillä orgaanisilla aineilla.

	TOC g/g	ThOD g/g	TOC/ThOD
Metaani	0,75	4,00	0,19
Metanoli	0,38	1,50	0,25
Formaldehydi	0,40	1,07	0,37
Monosakkaridit			
Etikkahappo			
Muurahaishappo	0,26	0,34	0,76
Alkaliligniini	0,68	2,01	0,34
Abietiinihappo	0,79	2,81	0,28
α -pineeni	0,94	3,50	0,27

Hapenkulutus voidaan määrittää antamalla mikro-organismien hajottaa orgaanisia aineita, käyttämällä hapettavaa reagenssia tai polttamalla näyte korkeassa lämpötilassa. Seuraavat menetelmät ovat käytössä:

- 1) BOD biokemiallinen hapenkulutus
- 2) COD_{Mn} kemiallinen hapenkulutus permanganaatilla
- 3) COD_{Cr} kemiallinen hapenkulutus dikromaatilla
- 4) TOD hapen kokonaiskulutus (laitemenetelmä)

Metsäteollisuuden jätevesissä TOD ja COD_{Cr} korreloivat hyvin.

Arvojen suhde on hyvin lähellä yhtä (kuva 1), joten nämä suu-
reet voidaan rinnastaa toisiinsa. COD_{Mn} -arvo on keskimäärin
40 % ja BOD_7 -arvo 30 % hapen kokonaiskulutuksessa. (kuva 2).

1.221 Biokemiallinen hapenkulutus (BOD)

BOD on mikro-organismien käyttämä happimäärä niiden hajotta-
essa orgaanista ainesta koe-oloissa. Pyrkimyksenä on saada
viitteitä jäteveden käyttäytymisestä vesistössä. Määrittäminen ei
niinkään mittaa orgaanisen aineen pitoisuutta, kuin sen
käyttäytymistä määrättyissä koeolosuhteissa.

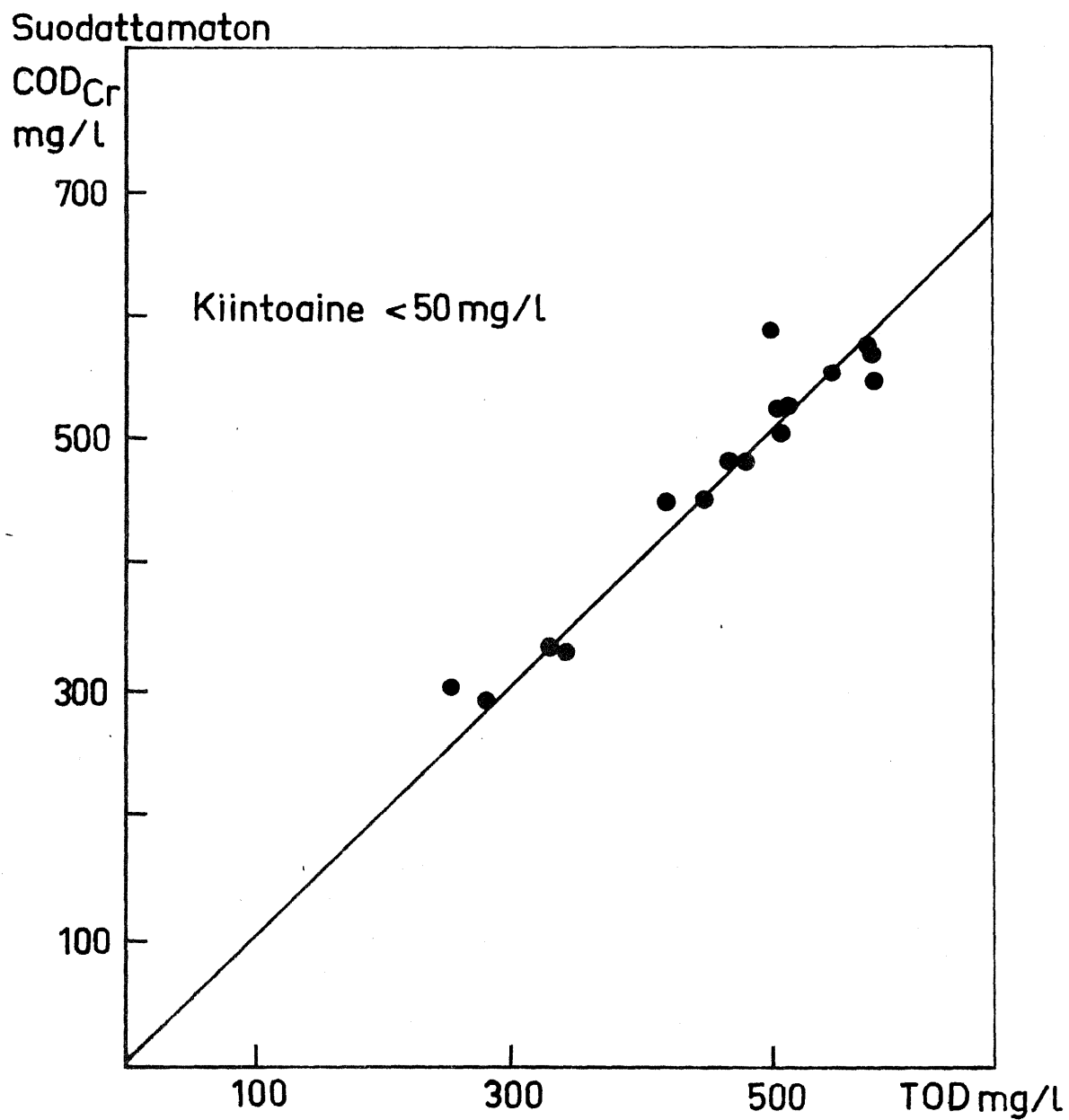
Yleensä katsotaan, että BOD_7 -arvo kuvaa nopeasti hapettuvaa
orgaanista fraktiota. Näytteen koostumuksesta riippuu, kuin-
ka suuri osa hitaasti hapettuvasta fraktiosta osallistuu
reaktioon.

Mikro-organismit kuluttavat ensisijaisesti pienimolekyylisiä
yhdisteitä, kuten metanolia, etanolia, asetonia, karboksyyli-
happoja, monosakkarideja ja yksinkertaisia fenoleja. Sen si-
jaan ligniiniyhdisteitä ne hajottavat vain vähäisessä määrin.
Näytteen koostumus vaikuttaa siten olennaisesti tulokseen.
On aineryhmiä, kuten eetterit ja propeenit, jotka jarruttavat
biokemiallista toimintaa olematta silti toksisia. Konsentraa-
tio on myös tärkeä tekijä. Esimerkiksi runsaasti hiilihydy-
raatteja sisältävässä liuoksessa biokemiallinen toiminta on
hidasta, vaikka hiilihydraatit ovat helposti hapettuvia.
Näytteen sisältämien orgaanisten yhdisteiden luonne vaikuttaa
siten enemmän tulokseen kuin orgaanisen aineen kokonaismäärä.

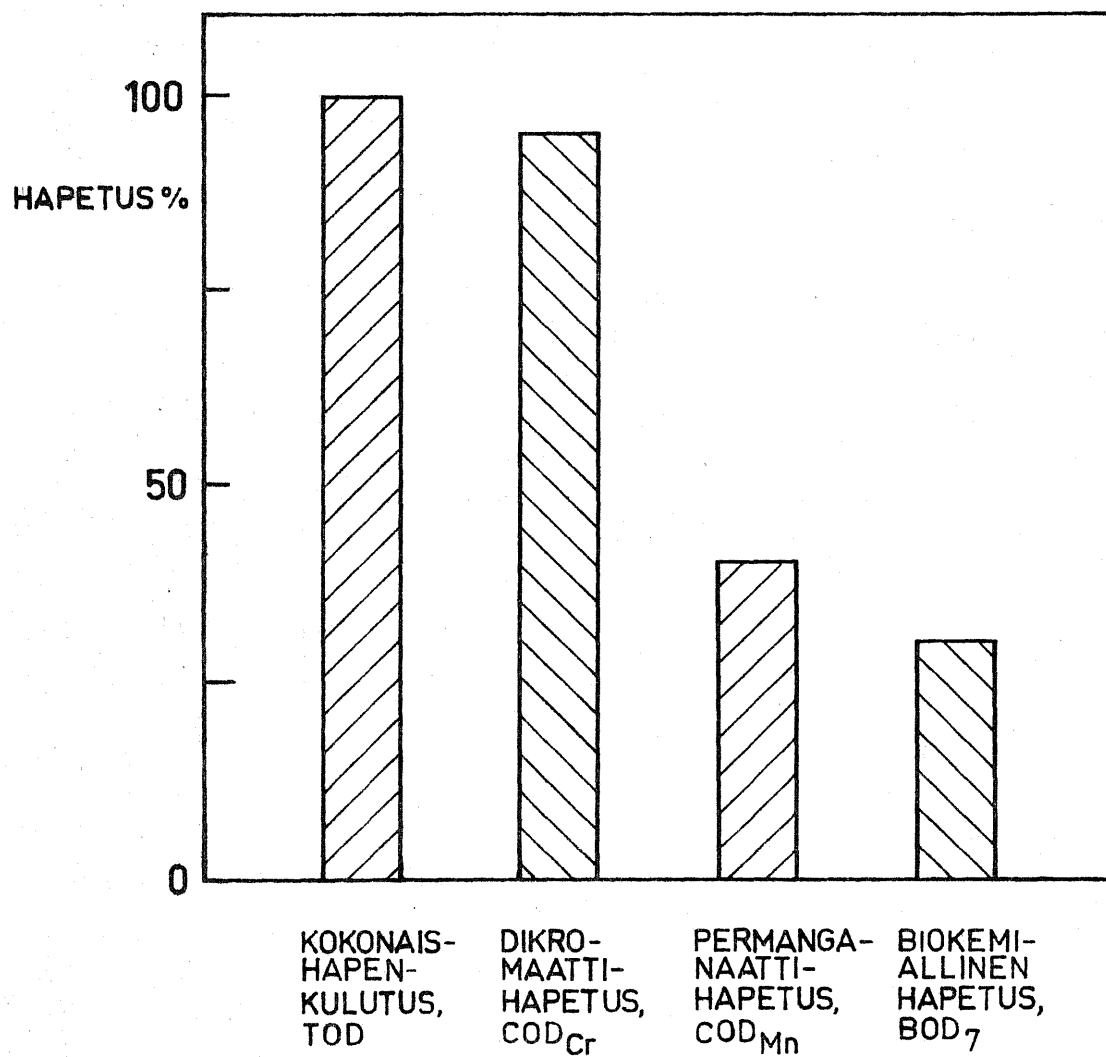
BOD_7 -määrittelyn reaktio on mikrobiologinen prosessi ja luo-
tettavan tuloksen edellytyksenä on, että mikro-organismit
ovat voimakkaassa kasvuvaiheessa. Mikro-organismit ovat her-
kkiä häiriövaikutuksille ja jos näyte sisältää määrittästä
häiritseviä aineita, joita ei voida esikäsittelyssä poistaa,
tulos useasti kasvaa laimennuksen mukaan. Tuloksen hajonta
voi olla hyvinkin suuri.

KUVA 1

TOD:n JA COD_{Cr} :n VÄLINEN RIIPPUVUUS
METSÄTEOLLISUUDEN JÄTEVESILLÄ



KUVA 2

ERI HAPENKULUTUSMENETELMIEN VERTAILU
METSÄTEOLLISUUDEN JÄTEVESILLÄ

BOD-määrityksen tulos saadaan vasta seitsemän vuorokauden kuluttua, mikä vastaa samaa viivettä johtopäätöksien teossa. Jätevesien laadun seurannan kannalta tämä määrityksen hitaus on vakava epäkohta.

1.222 Kemiallinen hapenkulutus (COD_{Mn})

Kemiallisista hapenkulutusmenetelmistä kaliumpermanganaatti-hapetuksella on vanhat perinteet ja vuosien aikana kertynyt runsas aineisto. Menetelmän hyviä puolia ovat nopeus ja suhteellisen myrkyttömät reagenssit. Huono puoli on permanganaatin rajoitettu hapettava vaikutus. Moni aine jää hapettumatta, kuten alkoholit ja etikkahappo. Sen sijaan kloridi hapettuu klooriksi. Kuidut ja kuorenpalaset eivät hapetu.

1.223 Kemiallinen hapenkulutus (COD_{Cr})

Kaliumdikromaatti hapettaa metsäteollisuuden jätevesien orgaaniset aineet melkein täydellisesti silloin, kun käytetään hopeaa katalyysaattorina. Dikromaatti hapettaa myös kloridit klooriksi, mutta tämä voidaan ainakin osittain estää lisäämällä elohopeasulfaattia, jolloin muodostuu dissosioitumatonta elohopeakloridia. Menetelmän huono puoli onkin siinä käytetyt reagenssit: elohopea on I luokan myrkky, hopea ja dikromaatti II luokan myrkkyjä ja tämän lisäksi kromi luetaan syöpää aiheuttaviin aineisiin. Standardimenetelmän mukaan hapetus aika on 2 tuntia. Dikromaatti hapettaa myös kuidut ja kuorenpalaset.

Nordmiljö 80-projektin yhteydessä tarkasteltiin COD_{Cr} -menetelmää. Selosteen NM80:2B13 mukaan todettiin, että elohopea voidaan jättää pois, jos näytteen COD_{Cr} -arvo (mg/l) on suurempi kuin kloridipitoisuus. Kohottamalla lämpötila 150°C :sta 170°C :een keitto aika voidaan lyhentää jopa 10 minuutiksi.

1.224 Hapen kokonaiskulutus (TOD)

Hapen kokonaiskulutus, TOD, on suhteellisen uusi mittausmenetelmä. Se on laitemenetelmä, jossa näyte poltetaan katalyyttisesti korkeassa lämpötilassa kaasuvirrassa, joka sisältää

tunnetun määrän happea. Poltossa kuidut ja kuorenpalaset hapettuvat, mutta ainakin nykyisissä laitteissa 100 μ m suuremmat hiukkaset voivat tukkia näytteesyöttölaitteet. Mekaanisesti puhdistetut jätevedet eivät vaadi esikäsittelyä. Määrittäminen kestää 3-5 minuuttia. Menetelmän hyviä puolia ovat nopeus ja se, ettei synny analyysijätteitä. Huono puoli on toistaiseksi ollut melko usein toistuvat laitteen vaatimat huoltotoimenpiteet.

1.3 Menetelmien tarkastelua ja vertailua

Metsäteollisuuden jätevesien sisältämien orgaanisten aineiden mittaamisessa tulevat kysymykseen BOD, COD_{Mn} , COD_{Cr} , TOD ja TOC. Näistä BOD₇ määrittämisessä hapettuu ainoastaan osa orgaanisista aineista. Määrittäminen on työläs ja aikaa vievä. BOD-kuormituksen tunteminen on kuitenkin vesiensuojelun kannalta erittäin keskeistä, koska vaikeimmat ongelmat purkuvesistössä aiheutuvat nimenomaan nopeasti hapettuvista aineista. BOD:ta käytetään yleisesti myös kansainvälisissä kuormitustilastoissa.

COD_{Mn} -menetelmässä hapettuu ainoastaan osa orgaanisesta aineesta. Kloridi häiritsee määrittäystä. Etuna on menetelmän nopeus.

COD_{Cr} -menetelmässä orgaanisten aineiden hapetus on melko täydellistä. Määrittämisessä syntyy kuitenkin myrkyllisiä analyysijätteitä. Standardimenetelmän hapetusaika on 2 h, mutta nopeutetun muunnoksen 10 minuuttia.

TOD-määrittäminen perustuu näytteen täydelliseen hapettamiseen. Kloridi ei häiritse, mutta eräät muut epäorgaaniset yhdisteet näytteessä voivat vaikuttaa tulokseen. Määrittäminen on nopea eikä synny analyysijätteitä, joten sitä voidaan pitää erityisen lupaavana.

TOC-määrittäminen suoritetaan verrattavissa TOD-määrittämiseen sekä nopeutensa että suorituksessa esiintyvien vaikeuksien puolesta. TOC-määrittäminen soveltuu myös pienten pitoisuuksien määrittämiseen ja on tässä suhteessa parempi kuin COD_{Cr} - tai TOD-menetelmät. Tämä merkitsee, että sama menetelmä sopii sekä jätevesille että luonnonvesille. Kokonaishiilen ja

Taulukko 2. Yhteenveto metsäteollisuuden jätevesien orgaanisten aineiden mittaamis-
menetelmistä.

Suure	Mittaustapa	Hapetus	Aika	Karakterisointi
BOD ₇	Manuaalinen	Mikrobiologinen	7 d	Osittainen hapetus, ns. helposti hajoava fraktio. Häiriöaltis, suuri hajonta, tulokset käytettävissä viikon päästä.
COD _{Mn}	Manuaalinen	Kemiallinen KMnO ₄	20 min	Osittainen hapetus, Cl ⁻ hapettuu. Kuidut eivät hapetu. Hyvä toistettavuus.
COD _{Cr}	Manuaalinen	Kemiallinen K ₂ Cr ₂ O ₇	2 h (10 min)	Melko täydellinen hapetus, Cl ⁻ saattaa hapettua, kuidut hapettuvat. Tyydyttävä toistettavuus. Reagenssit I ja II luokan myrkkyjä.
TOD	Laite	Katalyyttinen poltto n. 900°C	5 min	Täydellinen hapetus, hyvä toistettavuus, pieni näytemäärä, kiintoaine lisää hajontaa, suuret hiukkaset poistettava tai näyte homogenisoitava.
TOC	Laite	Katalyyttinen poltto n. 900°C tai UV+peroksidi	5 min 10-15 min	Täydellinen hapetus, karbonaattiryhmä stripataan, joten VOC-häviöt mahdollisia, kiintoaine lisää hajontaa, joten homogenisointi usein tarpeen.

1) VOC = volatile organic carbon

ja hapen kokonaiskulutuksen suhde ei ole eri orgaanisille yhdisteille vakio, vaan vaihtelee yhdisteiden rakenteen mukaan. Esimerkiksi metanolille se on 0,25 ja muurahais-hapolle 0,76 (taulukko 1). Taulukossa 2 on esitetty lyhyt yhteenveto menetelmien ominaisuuksista.

1.4 Näkökohtia vedenlaatuennusteiden laadinnan kannalta

Vesistön happipitoisuuden ennustaminen perustuu orgaanisen aineen tasetarkasteluun. Happipitoisuutta ennustettaessa on tunnettava orgaanisen aineen hajoamisnopeus sekä se, paljonko hapeta yksikkö hajoavaa orgaanista ainetta kuluttaa.

BOD₇-arvoja käytetään vedenlaatumalleissa jätevesien helposti hajoavan orgaanisen aineen suhteellisen mittana. BOD₇-määrittystulokset ovat osoittautuneet käyttökelpoisiksi tapauksissa, joissa vesistön hapenkulutus määräytyy pääasiassa helposti hajoavan orgaanisen aineen perusteella.

Hitaasti hajoavien orgaanisten yhdisteiden vaikutusta vesistön happipitoisuuteen ei toistaiseksi pystytä luotettavasti ennustamaan, koska ei ole käytettävissä sopivaa menetelmää ko. yhdisteiden hapenkulutuksen mittaamiseksi.

TOD-määrittystä voidaan käyttää jäteveden sisältämän orgaanisen aineen kokonaismäärän mittana, jolloin myös hitaasti hajoavien yhdisteiden osuus tulee huomioon otetuksi. TOD:n määrittäminen yksinään ei kuitenkaan riitä jätevesien aiheuttaman hapenkulutuksen ennustamiseksi, vaan nopeasti ja hitaasti hajoavien yhdisteiden erilaisen hapenkulutuksen nopeuden vuoksi näiden osuudet on pystyttävä erottamaan.

Orgaanisen aineen hajoamisnopeus määritetään tavallisesti kuormituksen sekä vesistössä havaittavien pitoisuuksien perusteella. Jätevesistä ja vesistöstä on siten tehtävä samat määrittäykset. Koska vesistössä on muitakin orgaanisia hiiliyhdisteitä kuin jätevesistä peräisin olevat, on tunnettava myös kuormittajan yläpuolelta tulevan orgaanisen aineen määrä. TOD-, COD_{Cr} ja BOD -määrittysten herkkyys ei aina ole riittävä vesistönäytteille.

Nopeasti hajoavien orgaanisten yhdisteiden aiheuttama hapenkulutus lasketaan kokonais-BOD:n avulla. Kokonais-BOD on se osa TOD:sta, joka ilmaisee helposti hajoavan orgaanisen aineen kokonaispitoisuuden. Kokonais-BOD voidaan määrittää BOD₇-määritysten avulla, jos tunnetaan BOD:n hajoamiskerroin laboratorio-oloissa. Hajoamiskerroin voidaan laskea eripituisten BOD-määritysten tulosten perusteella. Erityistä huomiota tulisi kiinnittää BOD₇:n ja kokonais-BOD:n välisen suhteen määrittämiseen ja sen arviointimahdollisuuksiin kuormituksen laadun muuttuessa.

Suhdetta voidaan havainnollistaa seuraavalla kaavalla:

$$BOD_{\text{kok}} = \frac{BOD_7}{1 - e^{-7k}}$$

BOD_{kok} = kokonais-BOD (mg/l)

k = BOD:n alenemiskerroin laboratorio-oloissa (d⁻¹)

e = Neperin luku

Hitaasti hajoavien orgaanisten yhdisteiden aiheuttaman hapenkulutuksen arvioiminen edellyttää jäteveden BOD:n ja TOD:n välisen riippuvuuden tuntemista.

Kun tunnetaan em. muuttujien väliset riippuvuudet jätevesikuormituksen vesistövaikutusten ennustamiseksi, kuormitustarkkailu voidaan suorittaa valvonnan kannalta käyttökelpoisimman menetelmän avulla.

1.5 Kansainvälinen tilanne

Suomessa, Ruotsissa ja Norjassa BOD₇ on orgaanisen aineen tärkeä valvontasuure.

Pohjoismainen standardimenetelmä SFS 3019 vahvistettiin vuonna 1979 ja on nykyään suositeltu menetelmä. USA:ssa ja Kanadassa määritetään BOD₅ Standard Methods'in mukaisesti.

Norjassa ja Suomessa kemiallinen hapenkulutus määritetään yleisesti KMnO₄-kulutuksena. Ruotsissa on jo useita vuosia

käytetty dikromaattimenetelmää. USA:ssa ja Kanadassa permanganaattimenetelmä on jokseenkin tuntematon. Kemiallisella hapenkulutuksella, COD, tarkoitetaan nimenomaan dikromaattimenetelmää.

Orgaanista hiiltä ei juuri määritetä Pohjoismaissa. Suomessa sitä tekee ainoastaan yksi tehdas. Ruotsissa kiinnostus menetelmään on ollut vähäinen, mutta se on kasvamassa. Sekä USA:ssa että Kanadassa tunnetaan menetelmää kohtaan kiinnostusta.

1.6 Johtopäätöksiä

Tarkastellessaan päästöjen orgaanisen aineen määrittämismenetelmiä työryhmä totesi, että olisi edullista, jos samaa määrittämismenetelmää voitaisiin käyttää sekä tehtaan sisäisessä tarkkailussa että päästövalvonnassa. Menetelmän tulee antaa nopeasti tietoja jäteveden laadun muutoksista. BOD₇-menetelmä ei täytä tätä vaatimusta, kun sitä vastoin kokonaishapenkulutus antaa nopeasti tiedon.

Vesistöön johdettavien jätevesien BOD₇-kuormituksen suuruuden tunteminen on kuitenkin vesiensuojelun kannalta erittäin keskeistä, sillä nopeasti hapettuvat yhdisteet saattavat aiheuttaa purkuvesistössä suuria happihaittoja. BOD-määrittäyksellä onkin vakiintunut asema kuormituksen ja sen vesistövaikutuksen tutkimisessa ja valvonnassa. Lupaehtojen noudattamista voidaan kuitenkin valvoa määrittämällä BOD₇ epäsuorasti TOD:n tai COD_{Cr}:n avulla. Tällaisen menettelyn etuna on tulosten saannin nopeutuminen ja mittaustiheyden lisäämismahdollisuudesta johtuva tulosten luotettavuuden parantuminen. Tätä koskevan muutoksen tekeminen tarkkailuohjelmiin edellyttää kuitenkin, että liitteessä 1 esitetyllä tavalla voidaan osoittaa, että epäsuora määrittäminen antaa riittävän hyvän likiarvon BOD₇:lle.

2. JÄTEVEDEN KIINTOAINEMÄÄRITYKSEEN LIITTYVIÄ ONGELMIA

2.1 Kiintoaineen vaikutus vesistöissä

Kiintoaine on yleiskäsite, jonka täsmällinen sisältö määräytyy käytetyn analyysimenetelmän mukaan. Kiintoaine on siten laadultaan hyvin heterogeenistä, ja koostuu monentyyppisistä partikkeleista ja kemiallisista yhdisteistä. Tästä syystä kiintoaineella on myös monentyyppisiä vaikutuksia vesistöissä.

Yleisesti voidaan sanoa, että karkea osa sedimentoituu purkualueen lähiosiin, ja hienojakoinen osa leviää laajoille alueille purkuvesistön topografiasta ja hydrologisista oloista riippuen.

Pohjaan kasautuva kiintoaine muodostaa ns. kuitupohjan ja saattaa jopa aiheuttaa väylien haitallista madaltumista. Kiintoainepatjojen irrotessa pohjasta esim. kaasunmuodostuksen seurauksena aiheutuu roskaantumista ja tästä johtuvaa esteettistä haittaa sekä mm. pyydysten likaantumista. Varsinaisilla kuitupohja-alueilla pohjaeläintuotanto estyy kokonaan, kun taas lievealueilla tapahtuu pohjaeläimistön lajiston muutoksia. Kalatalouden kannalta on lisäksi merkitystä sillä, että pohjaan kasautuva kiintoaine tuhoaa kutupaikkoja.

Pohjalle sedimentoituvan kiintoaineen orgaaninen komponentti kuluttaa hajotessaan happea. Tämä osaltaan heikentää kalojen mädin kehittymisen edellytyksiä. Seurauksena voi olla myös hapen loppuminen alusveden ja pohjalietteen rajapinnalta, mikä puolestaan johtaa ravinteiden vapautumiseen pohjalietteestä ja siten edistää rehevöitymistä.

Kiintoaineen vesifaasissa aiheuttama samentuminen pienentää näkösyvyyttä ja johtaa fotosynteettisen kerroksen ohenemiseen. Tällä on alempien vesikerrosten happitilannetta heikentävä vaikutus.

Samaan suuntaan vaikuttaa keijuvan orgaanisen kiintoaineen hajoaminen. Osa kiintoaineesta kelpaa ravinnoksi plankton-eläimille ja lisää siten tuotantoa. Kiintoaine - erityisesti

biologisessa puhdistuksessa syntyvä liete - sisältää myös ravinteita, jotka osaltaan edistävät rehevöitymistä. Keijuvan kiintoaineen mukana kulkeutuu myös myrkyllisiä yhdisteitä, esim. kloorattuja hiilivetyjä. Kiintoaine aiheuttaa riittävän suurina pitoisuuksina subletaaleja oireita kaloille vaurioittamalla kiduksia. Keijuva kiintoaine myös osaltaan likaa pyydyksiä.

2.2 Kiintoaineen vaikutukset kalatalouden kannalta

Koska käytettävissä ei ole systemaattista tietoutta kiintoaineen vaikutuksesta kalatalouden kannalta, on seuraavassa esitetty hajatietoja eri maista.

Vesien laadunluokitustoimikunnan mukaan kalavesissä ei saa esiintyä pohjaa haitallisesti liettäviä aineita. Oligotrofisissa kalavesissä kiintoaineen määrä ei saisi kasvaa enempää kuin mg:lla litrassa. Luonnostaan sameissa vesissä ei muutos saisi ylittää 10 % alkuperäisestä kiintoainepitoisuudesta. Ruotsalaisten vedenlaatukriteereiden mukaan kalastukseen käytettävissä vesissä suspendoituneen aineen raja-arvot ovat seuraavat: taloudellisesti merkittävään kalastukseen sopivat vesistöt enintään 25 mg/l kiintoainetta, kalastuksellisesti melko arvottomat vesistöt enintään 80 mg/l kiintoainetta ja kalastukseen sopimattomat vesistöt yli 80 mg/l kiintoainetta. Lohensukuisille kaloille sopivien vesistöjen osalta raja-arvo on tiukin, mutta sitä ei ole täsmennetty.

Neuvostoliittolaisen luokituksen mukaan kiintoainepitoisuus arvokaloja sisältävissä vesistöissä ei saa kasvaa yli 0,25 mg/l ja muissa kalatalouteen käytettävissä vesissä yli 0,75 mg/l. Jos luonnonmukainen kiintoainepitoisuus on yli 30 mg/l, saa kiintoainepitoisuus kasvaa enintään 5 % (analyysimenetelmä lasikuitusuodatin, huokoskoko 0,6-1,0 μm).

Euroopan sisävesikalastuskomission (EIFAC) mukaan kemiallisesti inertti kiintoaine ei yleensä aiheuta haittaa kalataloudelle, jos pitoisuus on alle 25 mg/l.

2.3 Jäteveden kiintoaine

Metsäteollisuuden jäteveden kiintoaine on koostunut hiukkasista, joiden koko ja muoto vaihtelevat. Pituus voi vaihdella muutamasta millimetristä muutamaan nanometriin, kuten seuraavasta taulukosta ilmenee:

priimakuitu	1500 μm
ydinsädesolu	100 "
kolloidit	0,001-1 "
savi	2 "
talkki	0,5 "

Vertailun vuoksi voidaan mainita:

bakteerit	0,5-1,5 "
virukset	0,001-1 "

Talkki ja bakteerit ovat siten kooltaan samaa suuruusluokkaa.

Valmistusprosessista peräisin olevat kiintoaineet voidaan jakaa kahteen ryhmään:

- pysyvät kiintoaineet, jotka oloista riippumatta pysyvät kiintoaineina
- eri saostumisasteella olevia yhdisteitä, joiden liukoisuus riippuu fysikaalisista ja kemiallisista tekijöistä, kuten lämpötila ja pH.

Molemmissa ryhmissä on sekä orgaanisia että epäorgaanisia aineita. Pysyviä orgaanisia kiintoaineita ovat kuidut, kuidunosat ja kuorenpalat. Pysyviä epäorgaanisia kiintoaineita ovat täyteaineet, kuten savi, talkki ja meesa.

Jätevedet sisältävät yhdisteitä, jotka olosuhteista riippuen joko liukenevat tai saostuvat. Geelien muodostumiseen kolloideista vaikuttavat pH, pinta-aktiiviset aineet ja lämpötila, niiden saostumiseen flokkien koko ja muoto sekä väliaineen tiheys, lämpötila, elektrolyyttipitoisuus ja virtaukset.

Sellu- ja paperitehtaiden ilmastetun lammikon poistoveden kiintoaineessa on kuituja usein vähemmän kuin 1 %. Kiintoaineen hiukkasista noin 90 % on kooltaan muutamia mikrometrejä. Kiintoaine voidaan jakaa epäorgaaniseen ja orgaaniseen jakeeseen.

Ilmastetun lammikon poistoveden kiintoaineessa on tuhkaa (esim. paperi täyte- ja lisäaineita) 5-40 % riippuen siitä, millaisesta tehdasprosessista on kysymys. Jos tehdas valmistaa päällystettyä paperia, poistoveden kiintoaineen tuhkapitoisuus on jopa 40 %.

Ilmastetun lammikon poistoveden kiintoaineessa on orgaanista ainetta 60-90 %. Viipymän lyhentyessä orgaanisen aineen osuus kiintoaineesta kasvaa. Sellutehtaan biologisesti käsitellyissä poistovesissä kiintoaineen orgaaninen jae on biomassaa ja ligniinisakkaa. Ligniinisakkaa esiintyy erityisesti silloin, kun neutralointiin on käytetty kalkkia. Valkaistua sulfaattimassaa valmistavalla tehtaalla suuri osa lammikkoon tulevista ligniinityyppeistä yhdisteistä on peräisin valkaisun alkalivaiheesta. Nämä sisältävät veteen liukenevia orgaanisia natriumsuoloja, joiden suhteellinen molekyylipaino on suurempi kuin $M = 10\,000$. Neutraloitaessa kalkilla suolat muuttuvat veteen liukenemattomiksi kalsiumsuoloiksi. Näiden vaikutusta kiintoaineanalyysiin on tarkasteltu sivulla 35. Paperitehtaiden biologisesti käsitellyissä poistovesissä kiintoaineen orgaaninen jae on biomassaa.

Biomassaa muodostuu puhdistettavan jäteveden helposti hajovasta orgaanisesta aineesta. Ilmastuksen alkuvaiheessa (0-5 d) poistettua BOD-yksikköä (kg) kohti muodostuu biomassaa 0,2-0,7 kg. Kun ilmastus jatkuu, biomassa alkaa hajoa. Biomassan osuus ilmastetun lammikon poistovedestä kiintoaineesta on 40-60 % ja elävän biomassan osuus kiintoaineesta 5-50 %.

Ilmastetun lammikon poistoveden kiintoaineen laskeutumista heikentävät liian matala tai liian korkea lämpötila, ilmastetun lammikon pieni orgaaninen kuorma ja ilmastusosan poistoveteen jäänyt ilma, ns. jäännösilma. Samoin kiintoaineen

pieni ominaispaino ja hiukkaskoko heikentävät sen laskeutuvuutta.

Seisovassa vedessä bioliete samoinkuin edellä mainittu kalsiumligniinisakka pysyy laskeutumatta jopa vuorokausia ja luonnossa vielä veden virtaus hidastaa biolietteen laskeutumista. Bioliete laskeutuu siis hyvin huonosti.

Ilmastetun lammikon ilmastusosan poistoveden kiintoaineesta saadaan poistetuksi jälkiselkeytyksellä 15-50 %, kun kiintoaine on määritetty lasikuitusuodattimella GF/A tai selluloosamembraanilla, huokoskoko 10 μm .

2.4 Kiintoaineen määrittäminen

Kiintoaineen määrä voidaan mitata

- suodattamalla
- laskeuttamalla
- sentrifugoimalla
- optisilla mittauksilla

2.41 Gravimetriset määritykset

Yleensä kiintoaine määritetään suodatusjäännöksenä.

Tulokseen vaikuttavat:

- suodattimen materiaali
- suodattimen rakenne
- huokoskoko
- suodatusolot

Yleinen käsitys on se, että suodatin on seula, jonka avulla voidaan fraktioida vesinäytettä. Suodatusmekanismi on kuitenkin hyvin monimutkainen.

Suodattimia on erityyppisiä:

- kuitusuodattimet, sellu-, lasi- tai asbestikuiduista

- sintterit, lasi-, posliini- tai metalli
- membraanit, selluloosanitraatista tai -asetaatista tai niiden seoksista
- kapillaarisuodattimet, jotka voivat olla joko polykarbonaattimembraaneja tai tekokuituviiroja.

Lasikuitusuodatin muodostuu sattumanvaraisesti orientoituneista borosilikaattikuiduista, joiden läpimitta on 0,75-1,6 μm . Suodatin on huokoinen ja huokoisuus on muodostunut kiemurtelevista toisiinsa kytkeytyneistä kanavista. Koska suodatin on suhteellisen paksu, kanavien yhteispituus ja niiden seinien pinta-ala ovat suuria. Suodatin kestää kuumennusta 500°C:een. Suuremmassa lämpötilassa se haurastuu.

Mitä paksumpi suodatin sitä vähemmän seulamainen se on.

Sintterit eivät sovellu kiintoainemääritykseen, koska ne ovat painavia suodatusjäännöksiin verrattuna ja niiden puhtaana-pito on vaivalloista.

Selluloosamembraanissa on myös toisiinsa kytkettyjä kiemurtelevia kanavia. Koska suodatin on ohuempi kuin lasikuitusuodatin, kanavien yhteispituus on pienempi ja vähemmän aineita kertyy suodattimen sisälle suodatuksessa.

Polykarbonaatista valmistettu membraani on hyvin ohut kalvo. Se on rei'itetty radioaktiivisella säteilyllä. Selluloosamembraanien huokoisuus on 30 kertaa suurempi kuin polykarbonaattikalvojen. Suodattimen huono puoli on sen staattinen sähköisyys, joka vaikeuttaa käsittelyä.

Viirakankaat on valmistettu tekokuiduista. Rakenteeltaan viira on verkkomainen. Se on ohuempi kuin selluloosamembraani, mutta paksumpi kuin polykarbonaattikalvo.

Taulukossa 3 on esimerkkejä suodattimien ominaisuuksista. Eri merkkisten suodattimien välillä on suuria vaihteluja eikä tyyppi tai huokoskoko yksin riitä karakterisoimaan suodatinta. Suodatuksen tulos riippuu olennaisesti suodattimen rakenteesta. Lasikuitusuodatin on vähiten ja viira

eniten seulamainen, jolla tarkoitetaan sitä, että suodatin pidättää huokoskokoa suuremmat hiukkaset ja päästää pienemmät lävitse. Hiukkasia ei jää ainoastaan suodattimen pinnalle, vaan hiukkasia, geelejä ja suurimolekyyllisiä yhdisteitä adheroituu huokosten seiniin.

Suodattimelta toivottavia ominaisuuksia ovat seuraavat:

- se on seulamainen
- huokosten koon hajonta on pieni
- huokosten koko voidaan tarkistaa mikroskooppisesti
- sen paino on pieni
- se on vakiopainoinen
- tuhkaa ei synny poltettaessa tai kalvo kestää lämpötilan 550°C.

Mahdollisuus tarkistaa huokoskoko on tärkeä. Yleisesti huokoskoko määritetään joko mikroskooppisesti tai bubble point-testillä. Viimeksi mainitussa menetelmässä määritetään se paine, jossa ilma läpäisee kostean suodattimen ja lasketaan huokoskoko tämän perusteella.

Suodatusolot ovat menetelmän olennainen osa. Niitä on tutkittu melko laajalti ja ne on määrätty KCL:n menetelmässä vuodelta 1971, joka on standardimenetelmän pohjana.

2.42 Laskeutuvat aineet

Määrityksessä näyte saa seistä määrätyn ajan, jonka jälkeen kirkaste imetään pois ja laskeutunut aine siirretään suodattimelle, kuivataan ja punnitaan, joten tässäkin menetelmässä suodatin on tärkeä. Menetelmän vaikeutena on, ettei yleensä selvä raja muodostu kiintoaineen ja kirkasteen välillä.

Tulokseen vaikuttavat mm. astian muoto, lämpötila ja näytteen ikä.

Taulukko 3. Suodattimien ominaisuudet

Suodatin	tyyppi	Huokoset		Paino g/m ²	Paino Ø 50,mg	Paksuus µm	Lämmön- kestävyys °C	Tuhka mg/m ²	Liukenevia aineita %
		koko µm	huokoisuus %						
Lasikuitu (GF/A)	kiemur- televa			52	n. 100	n. 300	500		+
<u>Membraani</u>									
selluloosa-	---	12	n. 75	45-65	n. 70	150-200	120	20-30	+
polykarbonaatti-	kapil- laari	12	5-10	10	n. 20	n. 10	140	9	-
tekokuituviira	---	10	n. 36	35-60	n. 100	n. 70	120		-

2.43 Optiset menetelmät

Kiintoaineen optisen mittauksen perustana voivat olla

- valon absorptio
- valon sironta
- valon depolarisaatioefekti
- polarisaatiovektorin kääntyminen.

Sameus voidaan määrittää mittaamalla joko valonsironta tai absorptio. Yleensä sameus määritetään nefelometrisesti eli mitataan suspendoituneitten hiukkasten aiheuttama valkoisen valon sironta.

Mittaukseen vaikuttavat:

- hiukkasten lukumäärä
- hiukkasten muoto ja koko
- hiukkasten taitekerroin
- hiukkasten ja liuoksen väri
- sirontakulma.

Optisissa mittauksissa myös ilmakupla on hiukkanen.

Sirontavalon intensiteetti riippuu hiukkasten koosta ja laskemalla tiettyä tasoa suuremmat valopulssit voidaan määrittää esim. suspendoituneet kuidut (Fiberlog).

Depolarisaatiomenetelmässä valo polarisoituu polarisaatiosuodattimessa ja kulkee mittauskammion kautta toiselle suodattimelle, joka ensimmäiseen verrattuna on käännetty 90° . Mittauskammiossa olevat hiukkaset depolarisoivat osan valosta ja tämä valo läpäisee toisen suodattimen ja jatkaa detektoriin. Jos mittauskammiossa on puhdasta ilmaa tai vettä, valo ei depolarisoidu eikä läpäise toista suodatinta. Optisten aineiden, kuten sellun, kykyä kääntää polarisaatiovektori on käytetty hyväksi eräässä kehitteillä olevassa mallissa (Lowcon).

TP-menetelmässä mitataan tietyssä kulmassa sironneen valon kokonaisenergia ja käyttämällä mittaussignaalin tasavirta- ja vaihtovirtakomponentteja voidaan kiintoaineet määrittää myös selektiivisesti hiukkaskoon mukaan.

Olipa optinen mittaustekniikka mikä tahansa, laite on kalibroitava ja koska tulokset ilmoitetaan painoyksiköissä, kalibrointi on gravimetrinen ja suodatusmenetelmä astuu taasen kuvaan.

2.5 Nykyisen standardimenetelmän tausta

Nykyinen standardimenetelmä SFS 3037 perustuu Oy Keskuslaboratorion vuonna 1970 valmistuneeseen tutkimukseen, jossa vertailtiin silloin olemassa olevia suodattimia. Työn pohjana olivat vaikeudet, jotka syntyivät erilaisten suodattimien käytöstä. Viranomaiset käyttivät tällöin tiheää bakteerisuodatinta, jonka huokoskoko oli $0,8 \mu\text{m}$ (elohopeamenetelmällä $0,6 \mu\text{m}$). Teollisuus puolestaan käytti yleisesti paperisuodattimia, kuten Schleicher & Schüll 589/1, "mustanauha" ja saman valmistajan no 589/3, "sininauha".

Tutkimuksissa päädyttiin ratkaisuun, jonka mukaan suositeltiin membraanisuoatinta Sartorius SM 12500, huokoskoko $10 \mu\text{m}$ Hagen-Poiseuillen menetelmällä ja $12 \mu\text{m}$ elohopeamenetelmällä. Käytännöllisesti katsoen samoja tuloksia antoi lasikuitusuodatin Whatman GF/A. Näitä molempia suodattimia siis päätettiin suositella.

Ongelmaa ei tarkasteltu yleisemmin vesistön kannalta. Tutkimukseen ei myöskään sisällytetty tuollon harvinaista biologista lammikkopuhdistamaa.

Paperisuodattimet todettiin liian epätarkoiksi ja tiheä membraanisuoatinta, huokoskoko $0,8 \mu\text{m}$ ($0,6 \mu\text{m}$) epäkäytännölliseksi ja helposti tukkeutuvaksi.

Suosituksena oli siis kaksi suodatinta; $10 \mu\text{m}$:n membraanisuoatinta ja lasikuitusuodatin Whatman GF/A, koska näillä saadut tulokset korreloivat hyvin keskenään. Myöhemmissä tutkimuksissa on kuitenkin todettu nämä suodattimet hyvinkin erilaisiksi suodatusmekanismiltaan. Lasikuitusuodattimen todettiin suodatusominaisuuksiltaan vastaavan $10 \mu\text{m}$ membraanisuoatinta, mutta sen rakenne on sellainen, ettei huokosista voida puhua vaikka valmistaja nykyisin ilmoittaaakin huokoskoon ($n. 1 \mu\text{m}$).

Todettiin varsin pian, ettei ehdotettu menetelmä soveltu kaikille tehtaille. Vesihallituksen aloitteesta Keskuslaboratorio kehitti muunnoksen, jossa näyte sentrifugoidaan ja tämän jälkeen laskeutunut aines siirretään suodattimelle gravimetristä määrittystä varten. Tämä muunnos otettiin käyttöön kuitulevyä ja aallotuskartonkia valmistavissa tehtaissa.

2.6 Kiintoainemäärittäminen Suomen metsäteollisuudessa

Selvittääkseen kiintoainemäärittämisessä vallitsevan tilanteen työryhmä keräsi tiedot maamme metsäteollisuuslaitoksissa nykyisin käytettävistä suodattimista. Seuraavassa ne on esitetty yleisyysjärjestyksessä:

Lasikuitusuodatin Whatman GF/A	28 kpl
Kalvosuodatin Schleicher & Schüll AE 100, 12 μ m	11 kpl
Kalvosuodatin Sartorius SM 12500, 12 μ m	9 kpl
Lasikuitusuodatin Macherey & Nagel MN 85/90, 10 μ m	2 kpl
Mustanauha-paperisuodatin Macherey & Nagel 651	2 kpl
Kalvosuodatin Millipore SCVP 04700, 8 μ m	1 kpl
Kalvosuodatin Millipore AP 4004705	1 kpl
Kalvosuodatin Nuclepore Polykarbonaatti- membraani, 10 μ m	1 kpl
Yhteensä	55 kpl

Voidaan todeta, että valtaosa (87 %) laitoksista käytti kuormitustarkkailussa lasikuitusuodatinta Whatman GF/A tai 10 μ m:n kalvosuodatinta. Tulos vastaa odotuksia, sillä kiintoainemäärittämisessä käytettävän suodattimen huokoskoko on useimmiten vahvistettu vesioikeuden päätöksessä.

2.7 Kiintoainemääritys muissa maissa

Jotta saataisiin tieto käytetyistä kiintoaineen määrittämenetelmistä tärkeimmistä puunjalostusmaista, tiedusteltiin asiaa viranomaisilta ja tutkimuslaitoksilta Ruotsissa, Norjassa, Kanadassa, USA:ssa ja Neuvostoliitossa.

Tiedusteluun vastasivat tutkimustuloksista mm. IVL (Ruotsi), PFI (Norja), Paprican (Kanada) ja NCASI (USA) sekä viranomaisista SNV (Ruotsi) ja SFT (Norja).

Tiivistelmä vastauksista:

Maa	Käytetty menetelmä	Suodattimen tyyppi
Ruotsi	SCAN-W 6:71/SIS 028112	Lasikuitusuodatin GF/A
Norja	- " - /NS 4733	- " - tai GF/C
Kanada	CPPA H 1	Lasikuitusuodatin Whatman Reeve Angel 934 AH
USA	EPA Storet No 00530	Lasikuitusuodatin Reeve Angel 934
Neuvostoliitto		Lasikuitusuodatin huokoskoko 0,6 - 1,0 μ m

Menetelmistä on sovittu viranomaisten ja teollisuuden kanssa. Kirjallisuuden mukaan Reeve Angel suodattimen nimellinen huokoskoko on 5 μ m.

Ruotsin osalta voidaan todeta, että Koncessionnämndet on kahdessa tapauksessa sallinut käytettävän 70 μ m:n viiraa vaikka tämä ei olekaan ollut Naturvårdsverk'in (SNU) kannanottojen mukaista.

2.8 Menetelmien tarkastelua

Kiintoaine on yleiskäsite, jonka täsmällinen sisältö määräytyy käytettävän määritysmenetelmän mukaan, esim. aineena, joka jää vakio-olosuhteissa tunnetulle suodattimelle. Suodattimen valinta on sopimuksenvarainen kysymys. Valinta edellyttää kuitenkin selkeätä kuvaa määrittäytymisen tavoitteista, so. mihin tarkoitukseen tietoa tarvitaan.

Kuormitustarkkailun yleisenä tavoitteena on saada kuva niiden aineiden ja ainesten määrästä jätevesissä, joiden tiedetään tai oletetaan aiheuttavan haittailmiöitä vesistössä. Tämä yhteys kuormitustekijän ja haittailmiön välillä vaikuttaa sekä määritysmenetelmän valintaan, että toisaalta myös jätevesien käsittelylle asetettavien tavoitteiden määrittelyyn.

Nykyinen kiintoaineen määritysmenetelmä tavoittelee kaikkea hiukkasolomuodossa esiintyvää ainesta kiinnittämättä huomiota niihin eroihin, joita esiintyy ominaisuuksiltaan erilaisien hiukkasten käyttäytymisessä ja tähän liittyen myös niiden haittavaikutuksissa. Määritys kerää tästä syystä tilastotietoa aineksesta, jonka määrä vain rajoitetusti korreloi vesistössä havaittujen haittavaikutusten kanssa. Milloin jätevedet poikkeavat merkittävästi toisistaan kiintoaineen koostumuksen tai kokojakauman suhteen, ei tällaisin perustein suoritettu kiintoainemääritys tarjoa luotettavaa lähtökohtaa vaikutusten vertailevalle arvioinnille.

Nordmiljö 80 - projektin esittämän suosituksen tavoitteena on ollut kiintoainemäärittäytymisen kehittäminen siten, että se nykyistä menetelmää paremmin vastaisi edellä esitettyjä tavoitteita. Suodattimen huokoskokoa koskevalla suosituksella pyritään siihen, että määritys ensisijaisesti kuvaisi

sitä osaa kiintoaineksesta, jota laskeutuu purkupaikan lähi-alueille, ja jonka poistamiseen nykyiset käsittelymenetelmät myös ensisijaisesti tähtäävät. Suodattimen läpäisevä ja keskeisiltä haittavaikutuksiltaan poikkeava osa mitattaisiin tarvittaessa erikseen.

Kiintoainemäärityksen tulisi soveltua puhdistustehon tarkkailuun mekaanisissa, kemiallisissa ja biologisissa puhdistamoissa. Toisaalta sen tulisi olla selektiivinen ja toisaalta ilmoittaa kaikki vesistöön joutuvat kiintoainekomponentit, kuten bakteeriflokkit ja täyteaineet. Määrityksen tulisi ilmoittaa vesistöön joutuva kiintoainemäärä mahdollisimman luotettavasti. Tulosten tulisi olla toistettavia ja menetelmän olisi sovelluttava mahdollisimman monille erityyppisille jätevesille. Tulosten tulisi myös olla vertailukelpoisia aikaisempaan aineistoon nähden. Menetelmän tulisi olla sellainen, että kansainväliset vertailut ovat mahdollisia. Orgaanisen ja epäorgaanisen kiintoaineen määrityksiä varten suodattimien tuhkapitoisuuden tulisi olla pieni tai suodattimen tulisi kestää hehkutus. Lopuksi menetelmän tulisi olla kustannuksiltaan kohtuullinen.

Käytössä kyseeseen tulevat vaihtoehdot lienevät :

- 1) nykyisin yleisimmin käytössä oleva lasikuitusuodatin (Whatman GF/A)
- 2) selluloosamembraanisuodatin, huokoskoko 10 μm
- 3) tekokuituviirat 10 - 70 μm
- 4) polykarbonaattimembraani 12 μm

Tarkastellaan näiden suodattimien ominaisuuksia sekä hyviä ja huonoja puolia.

Suodattimien ominaisuudet:

	Rakenne	Huokoskoko	Huokoskoon tarkistus	Huokoisuus
Lasikuitu-suodatin	Kuiturakenne ei seulova	nim. huokoskoko tunnettu		tuntematon
Selluloosa-membraani	Kiemurtelevia kanavia, ei seulova	tunnettu	bubble point	n. 75 %
Tekokuitu-viira	Verkko seulova	tunnettu	mikroskooppisesti	n. 36 %
Polykarbonaattimembraani	Suoria kanavia seulova	tunnettu	"	n. 10 %

Kaikki em. suodattimet antavat toistettavia tuloksia ja ovat kustannuksiltaan kohtuullisia. Myös hehkutusjäännöksen määrittäminen on mahdollista, koska suodattimien tuhkapitoisuus on pieni tai suodatin kestää hehkutuksen. Koska menetelmää, joka täyttäisi kaikki asetetut vaatimukset, ei voida löytää, tulisi valitun menetelmän olla mahdollisimman soveltuva kompromissi.

Jos vesi sisältää ligniinisakkaa ja biomassaa, suodattintyyppi vaikuttaa ratkaisevasti tulokseen, josta seuraava esimerkki:

	Selkeyttimestä lammikkoon tuleva	Lammikosta lähtevä
Polykarbonaattimembraani, 12 μ m	14 mg/l	9 mg/l
Selluloosamembraani, 10 μ m	15 "	96 "
Lasikuitusuodatin GF/A	17 "	130 "

Työryhmä pitää kiintoainemäärityksen kehittämistä sinänsä perusteltuna. Työryhmä katsoo kuitenkin, että Nordmiljö 80 - projektin suosittelman vaihtoehdon käyttöön ottoon ei

ainakaan toistaiseksi ole riittäviä edellytyksiä. Sen sijaan työryhmä katsoo, että kiintoainemäärityksen kehittäminen tulisi tehdä laajemman tarkkailujärjestelmien kehitystyön yhteydessä noudattaen tällöin mm. periaatteita, joita on Nordmiljö 80 -projektin aineistossa esitetty.

3. MUUN OSARAPORTTIAINEISTON HYVÄSIKÄYTTÖMAHDOLLISUUDET

Nordmiljö 80-projekti on tuottanut runsaan aineiston erilaisista metsäteollisuuden jätevesiä ja vesiensuojelua koskevista kysymyksistä. Työryhmä on koonnut liitteeseen 2 yhteenvedot tärkeimmistä osaraporteista. Työryhmän käsityksen mukaan tilastollisiin menetelmiin olisi syytä kiinnittää nykyistä enemmän huomiota, koska niiden avulla voidaan saada hyviä viitteitä tarkoituksenmukaisimmista mittaustavoista, -laitteista ja -tiheyksistä samoin kuin valvontajärjestelmien kehittämisestä yleensä.

4. YHTEENVETO JA SUOSITUKSET

Työryhmä on Nordmiljö 80-projektin tulosten soveltamismahdollisuuksia ja hyväksikäyttöä Suomessa selvitellessään tullut seuraaviin tuloksiin.

Tarkastaessaan päästöjen orgaanisen aineen määritysmenetelmiä työryhmä totesi, että olisi edullista, jos samaa määritysmenetelmää voitaisiin käyttää sekä tehtaan sisäisessä tarkkailussa että päästövalvonnassa. Menetelmän tulee antaa nopeasti tietoja jäteveden laadun muutoksista. BOD₇ - menetelmä ei täytä tätä vaatimusta, kun sitä vastoin kokonaishapenkulutus antaa nopeasti tiedon.

Vesistöön johdettavien jätevesien BOD₇ - kuormituksen suuruuden tunteminen on kuitenkin vesiensuojelun kannalta erittäin keskeistä, sillä nopeasti hapettuvat yhdisteet saattavat aiheuttaa purkuvesistöissä suuria happihaittoja. BOD - määrittelyksellä onkin vakiintunut asema kuormituksen

ja sen vesistövaikutusten tutkimisessa ja valvonnassa. Ehtojen noudattamista voidaan kuitenkin valvoa määrittämällä BOD_7 epäsuorasti TOD tai COD_{Cr} :n avulla. Tällaisen menettelyn etuna on tulosten saannin nopeutuminen ja mittaus-tiheyden lisäämismahdollisuudesta johtuva tulosten luotettavuuden parantuminen. Tätä koskevan muutoksen tekeminen tarkkailuohjelmiin edellyttää kuitenkin, että epäsuora määrittäminen antaa riittävän hyvän likiarvon BOD_7 :lle.

Nordmiljö 80-projektin yhteydessä tarkasteltiin COD_{Cr} -menetelmää. Selosteen NM80:2 B 13 mukaan todettiin, että elohopea voidaan jättää pois, jos näytteen COD_{Cr} -arvo (mg/l) on suurempi kuin kloridipitoisuus. Kohottamalla lämpötila $150^{\circ}C$:sta $170^{\circ}C$:een keittoaika voidaan lyhentää jopa 10 minuutiksi. Tätä voidaan pitää suositeltavana analyysikäytäntönä.

Kiintoainemäärittämissä osalta työryhmä katsoo kuitenkin, että Nordmiljö 80-projektin suositteleman vaihtoehdon käyttöönottoon ei ainakaan toistaiseksi ole riittäviä edellytyksiä. Sen sijaan työryhmä katsoo, että kiintoainemäärittämissä kehittäminen, joka sinänsä on perusteltua, tulisi tehdä laajemman tarkkailujärjestelmien kehitystyön yhteydessä noudattaen tällöin mm. periaatteita, joita on Nordmiljö 80-projektin aineistossa esitetty. Harkittaessa jäteveden kiintoainetta koskevia lupaehtoja on otettava erikseen huomioon bioliete ja ligniinisakka samoin kuin mahdollisuudet niiden määrän vähentämiseksi.

Päästöjen valvontaohjelmaa laadittaessa on syytä kiinnittää huomiota tilastollisiin menetelmiin, koska niiden avulla voidaan välttää tarpeetonta ja liiallisia kustannuksia aiheuttavaa tietojen hankintaa. Mittausmenetelmän valinnassa on otettava huomioon muun muassa mittauksen tarkkuus suhteessa aiheutuviin kustannuksiin ja tulosten saannin nopeuteen. Tilastollinen merkitsevyys on eräs keskeinen tekijä harkittaessa mittausmenetelmää ja mittauksen tarkkuutta.

BOD₇:N ESTIMOINTI TOD:LLÄ. TILASTOLLINEN TARKASTELU.

Tarkastelussa pyritään selvittämään, voidaanko BOD₇-kuormitusta valvoa riittävällä tarkkuudella TOD-mittausten avulla. TOD on helppo ja nopea määrittäminen, joka voidaan tehdä päivittäin, kun taas BOD₇ on työläs ja aikaa vievä ja lisäksi epätarkempi määrittäminen, joka käytännössä tehdään kerran viikossa. Tarkastelun lähtökohtana pidetään sitä, että epäsuoran mittauksen avulla on BOD₇-kuormitus pystyttävä määrittämään vähintään yhtä luotettavasti kuin nykyisellä käytännöllä.

Epäsuora mittaus on käyttökelpoinen, mikäli muuttujien välinen riippuvuus pystytään kuvaamaan riittävän luotettavasti. Yksinkertainen malli BOD₇:n ja TOD:n välisen yhteyden kuvaamiseksi on lineaarinen regressioyhtälö

$$y = a + bx \quad (1)$$

$$y = \text{BOD}_7$$

$$x = \text{TOD}$$

$$a \text{ ja } b = \text{parametreja}$$

BOD₇-mittausten ja regressiomallin avulla saatavan informaation tarkkuutta verrataan sen pohjalta, kuinka luotettavasti BOD₇-kuormituksen keskiarvo pystytään määrittämään kyseisillä menetelmillä. Vertailun perustaksi tarvittavien mittausjärjestelyjen helpottamiseksi ja aineiston luotettavuuden parantamiseksi tarkastelu suoritetaan vuositasolla. Mikäli BOD₇-kuormituksen vuosikeskiarvo pystytään arvioimaan vähintään yhtä tarkasti TOD-mittausten kuin BOD₇-mittausten avulla, voidaan olettaa, että tilanne on sama myös kuukausikeskiarvoa määritettäessä.

Kun otetaan huomioon muuttujien mittaustarkkuus, regressiosuoran kulmakerroin lasketaan kaavalla

$$b = \frac{(S_{yy} - \lambda S_{xx}) + \sqrt{(S_{yy} - \lambda S_{xx})^2 + 4 \lambda S_{xy}^2}}{2 S_{xy}} \quad (2)$$

$$s_{yy} = \sum (y_i - \bar{y})^2 = \sum y_i^2 - \frac{(\sum y_i)^2}{n} \quad (3)$$

$$s_{xx} = \sum (x_i - \bar{x})^2 = \sum x_i^2 - \frac{(\sum x_i)^2}{n} \quad (4)$$

$$s_{xy} = \sum (x_i - \bar{x})(y_i - \bar{y}) = \sum x_i y_i - \frac{\sum x_i \sum y_i}{n} \quad (5)$$

y_i = BOD₇-mittaustulos

\bar{y} = BOD₇:n keskiarvo

x_i = TOD-mittaustulos

\bar{x} = TOD:n keskiarvo

n = havaintoparien lukumäärä

$$\lambda = \frac{s_{ym}^2}{s_{xm}^2} \quad (6)$$

s_{ym}^2 = BOD₇:n mittausvirhevarianssi

s_{xm}^2 = TOD:n mittausvirhevarianssi

TOD-mittausten avulla määritetyn kuormituskeskiarvon virhe on riippuvainen toisaalta mallin tarkkuudesta, toisaalta TOD:n havaintotiheydestä. Keskiarvon keskivirhe on

$$s_{\bar{y}} = \sqrt{\frac{1}{n} (s_{y \cdot x}^2 + (\frac{\bar{y}}{\bar{x}})^2 s_x^2)} \quad (7)$$

$$s_{y \cdot x}^2 = \frac{s_{yy} - b s_{xy}}{n-2} \quad (8)$$

$$s_x^2 = \frac{s_{xx}}{n-1} \quad (9)$$

$s_{\bar{y}}$ = BOD₇:n keskiarvon keskivirhe

$s_{y \cdot x}$ = jäännöshajonta

s_x = TOD:n keskihajonta

Keskiarvon suhteellinen virhe tietyllä luotettavuustasolla on

$$f(N) = \frac{s_{\bar{y}} \cdot t_p}{\bar{y}} = \frac{\sqrt{s_{y \cdot x}^2 + (\frac{\bar{y}}{\bar{x}})^2 s_x^2}}{\bar{y}} \cdot \frac{t_p}{\sqrt{N}} \quad (10)$$

$f(N)$ = keskiarvon suhteellinen virhe mittausten lukumäärän ollessa N , N saa arvoja 3:sta 365:een
 t_p = t-tilukkoarvo luotettavuustasolla p , $p = 95 \%$
 $df = N-2$

BOD_7 -mittausten avulla määritetyn kuormituskeskiarvon virhe on riippuvainen havaintotiheydestä sekä mittausvirheen suuruudesta. Keskiarvon keskivirhe on

$$s_{\bar{y}} = \sqrt{\frac{1}{n} (s_y^2 + s_{ym}^2)} \quad (11)$$

$$s_y^2 = \frac{S_{yy}}{n-1} \quad (12)$$

$s_{\bar{y}}$ = BOD_7 :n keskiarvon keskivirhe
 s_y = BOD_7 :n keskihajonta

Keskiarvon suhteellinen virhe tietyllä luotettavuustasolla on

$$f'(N) = \frac{s_{\bar{y}} \cdot t_p}{\bar{y}} = \frac{\sqrt{s_y^2 + s_{ym}^2}}{\bar{y}} \cdot \frac{t_p}{\sqrt{N}} \quad (13)$$

$f'(N)$ = keskiarvon suhteellinen virhe mittausten lukumäärän ollessa N , N saa arvoja 2:sta 365:een
 t_p = t-tilukkoarvo luotettavuustasolla p , $p = 95 \%$
 $df = N-1$

Mittausten järjestäminen

Menetelmien vertailua varten tarvittava aineisto hankintaan vuoden siirtymäjakson aikana, jolloin tehdään vähintään kerran viikossa rinnakkain sekä BOD_7 - että TOD-mittaus.

Tulosten laskenta

Mittautuloksista lasketaan BOD_7 :n ja TOD:n välinen regressioyhtälö (yhtälö 1) sekä regressiomallin ja BOD_7 -mittausten avulla arvioidun keskiarvon suhteellinen virhe eri

havaintotiheyksillä (yhtälöt 10 ja 13). Tulokset esitetään myös graafisesti.

Epäsuoran määrittelyn hyväksyminen

BOD₇-kuormitusta voidaan tarkkailla TOD-mittausten avulla, mikäli regressiomallilla lasketun keskiarvon virhe on pienempi kuin BOD₇-mittausten perusteella arvioidun keskiarvon virhe eli $f(300) < f'(50)$.

Siirtyminen TOD-mittauksiin

Kun BOD₇-kuormitusta tarkkaillaan TOD-mittausten avulla, mittaukset tehdään päivittäin. Regressiomallin luotettavuuden tarkistamiseksi vuosittain tehdään lisäksi BOD₇-mittaus kerran kuukaudessa. Mallia voidaan soveltaa vain niihin TOD-mittaustuloksiin, jotka sijoittuvat regressioanalyysissä käytetyn aineiston sisäpuolelle. Jos TOD-mittaustulokset sijoittuvat aineiston rajojen ulkopuolelle, tulee tehdä myös kyseistä tilannetta edustavat suorat BOD₇-mittaukset vähintään kerran viikossa. Mikäli jäteveden laatu muuttuu prosessimuutoksen tms. seurauksena, mallin parametrit on määritettävä uudelleen. Samoin menetellään, jos kuormituksen kuukausikeskiarvot toistuvasti sijoittuvat aineiston rajojen ulkopuolelle.

TIIVISTELMÄT TÄRKEIMMISTÄ NORDMILJÖ 80-RAPORTEISTA

Lars Sjöström

Kemiallinen hapenkulutus (COD)-menetelmiä ja instrumentteja
NM 80 Raportti Nro 2A:1

Menetelmiä ja laitteita kemiallisen hapenkulutuksen (COD) määrittämistä varten on inventoitu.

Raportti antaa yleiskatsauksen niistä manuaalisista ja automaattisista menetelmistä kemiallisen hapenkulutuksen (COD) määrittämistä varten, jotka on julkaistu. Yhteenvedo antaa tulokset kirjallisuuden ja tietojen kokoamisesta joka on suoritettu Nordmiljö 80:ssä vaiheen 1 aikana ts. toisen vuosipuoliskon aikana 1975. Suuri paino on asetettu julkaistujen manuaalisten COD_{Cr}-menetelmien selvittelyyn. Tarkoitus on ollut saada niin hyvä yleiskuva olemassaolevista menetelmistä, että voidaan päättää, jos on pari metsäteollisuudelle sopivaa menetelmää, joita kannattaa kehittää edelleen ja/tai modifioida projektin puitteissa.

Jokaisessa COD-menetelmässä on määrättyjä olosuhteita, joista jokainen vaikuttaa COD-arvoon. Siten voidaan mainita katalysaattorin käyttö, kuinka kloridin aiheuttama häiriö poistetaan tai korjataan, kuinka sokeakoekorjaus suoritetaan, rikkihapon (tai fosforihapon) väkevyys sekä reaktiolämpötila ja siitä riippuva reaktioaika.

Näytteen esikäsittely on tärkeä osa analyysistä. Kiintoaine ei häiritse manuaalista COD-määrittystä, mutta se voi aiheuttaa vaikeuksia tietyissä laitemenetelmissä. Laitemenetelmissä vaaditaan usein suurimpien hiukkasten erottamista tai näytteen homogeenointia. Jopa puhdas laitetekninen muotoilu voi vaikuttaa saatuun COD-arvoon.

Tavallisin menetelmä COD_{Cr}-määrittämisessä käsittää näytteen keittämisen 2 h 50 tilavuusprosenttisessa rikkihapossa yhdessä kaliumdikromaatin kanssa hapetusaineena.

Raportissa selviteltyistä muunnoksista on joitakin, jotka antavat COD-arvon sekä nopeammin että yksinkertaisemmin kuin yllämainittu menetelmä, millä seikalla on merkitystä metsäteollisuutta ajatellen.

Markkinoilla olevista COD-laitteista on kaksi käytössä Ruotsin metsäteollisuudessa. Käyttökokemukset on hyvin dokumentoitu näille laitteille: Johnson COD-mittari ja Tellusond COD-analysaattori. Aika näytteenotosta valmiiseen analyysiarvoon vaihtelee 0,5-2 h.

Yhteenvedosta voidaan vetää seuraavat johtopäätökset julkaistusta analyysimenetelmästä.

- Dikromaatti hapettaa 2 h:ssa noin 85-100 % orgaanisesta aineesta edellyttäen, että vähintään 50 tilavuusprosenttista rikkihappoa ja hopeasulfaattikatalysaattoria käytetään.
- Muut hapetusaineet, kuten permanganaatti, vanadaatti, peroksidisulfaatti jne. antavat joko liian alhaisia hapetusarvoja tai ovat hankalia käsitellä.
- Hapetussaanto on suoraan riippuvainen hapon väkevyydestä ja hapetusajasta. Suurempi happoväkevyys merkitsee, että lyhyempi aika tarvitaan.
- Kloridin aiheuttamaa häiriötä voidaan välttää kohtuullisilla kloridipitoisuuksilla, alle 2 g/l, sitomalla kloridi elohopeasulfaatilla kompleksiksi. Suuremmilla kloridi-ionipitoisuuksilla ja jos voimakkaampia reaktio-olosuhteita kuin 50 tilavuusprosenttinen dikromaattirikkihappo käytetään, täytyy kloridihäiriötä poistaa toisella tavalla. Ympäristönsuojelun kannalta on elohopeasulfaatti vähemmän toivottava ja vaihtoehtoisena menetelmänä on ehdotettu kloridin määrittämistä erikseen ja sitten saadun COD-arvon korjausta.
- Käytetyin loppumäärittäysmenetelmä on epäilemättä titrimetrinen, jossa jäljellä oleva määrä dikromaattia määritetään titraamalla rauta (II) ammoniumsulfaatilla. Mahdollisuus

määrittää dikromaatti fotometrisesti on kuitenkin hyvin kiinnostava.

- Julkaistuista pikamenetelmistä on Leithen menetelmä, jossa dikromaattirikkihappoväkevyys on 57 tilavuus-% kiinnostavin. 10 minuutin keittoajalla saavutetaan sama hapetusaste kuin normaalisti 2 h:ssa.

Raportti sisältää laajan referenssi- ja kirjallisuusluettelon. Liitteissä selvitetään olemassaolevia standardimenetelmiä.

Yhteyshenkilö tälle työlle on Lars Sjöström, Svenska Träforskningsinstitutet, Tukholma, puhelin 08/224340.

Kopioita täydellisestä raportista voidaan tilata joko yhteyshenkilöltä tai kääntöpuolella luetelluista laitoksista.

Avainsanat:

chemical analysis
chemical oxygen demand
instrument characteristics
measuring instruments
water pollution

O. Graff, PFI, G. Fladda, STFI

Määrämittaus avoimissa ja suljetuissa systeemeissä

NM 80 Raportti Nro 2A:7

Määrämittaus - yleiskatsaus menetelmistä ja kokemuksista

Tavoitteena tässä raportissa on ollut kerätä tietoja menetelmistä ja periaatteista sekä laitteistotyypeistä ja käyttökokemuksista avoimissa ja suljetuissa virtaussysteemeissä tapahtuvasta määrämittauksesta. Tämän aineiston perusteella on arvioitu "päivän tekniikka" sekä ilmenneitä hyviä ja huonoja puolia.

Yleisesti voidaan sanoa, että löytyy tekniikka/laitteisto useimpiin mittaustilanteisiin puunjalostusteollisuudessa.

Kuitenkin on oltava selvillä siitä, että mittausjärjestelyt ja laitteisto on sovellettu todelliseen mittaustilanteeseen, jotta toivottu mittaustarkkuus saavutettaisiin. Määrämittausmenetelmän valinta riippuu siitä suoritetaanko mittaus avoimessa tai suljetussa systeemissä, koska olosuhteet näissä ovat periaatteessa erilaiset.

Virheet, jotka useimmiten esiintyvät asennetuissa mittausasemissa, johtuvat suuressa määrin virheellisestä asennuksesta, riittämättömästä mittaustarkkuudesta valitussa mittauslaitteistossa sekä huonosti suoritetusta kalibroinnista ja huollosta.

Raportti sisältää lyhyen kuvauksen erilaisista menetelmistä, jotka on tarkoitettu määrämittaukseen avoimissa ja suljetuissa systeemeissä sekä tähän liittyvään pinnankorkeusmittaukseen. Erilaisten mittaussysteemien kalibrointia käsitellään ja tehdään selkoa käyttökokemuksista sekä niistä vaikeuksista, jotka voivat esiintyä puunjalostusteollisuudessa. Raportti päättyy alalta löytyvien standardien läpikäymiseen.

Raportin liitteenä annetaan standardi venturikanaville (SSG 5125), jonka on julkaisuut Skogsindustriella Standardiseringsgruppen i Sverige.

Kopioita täydellisestä raportista voi tilata yhteyshenkilöltä tai seuraavalla sivulla luetelluilta tutkimuslaitoksilta.

Avainsanat:

calibration
flow measurement
level indicators
metering equipment
water flow

O. Graff, PFI, G. Blidberg, IVL:

Jatkuva ja jaksottainen näytteenotto avoimissa ja suljetuissa systeemeissä

NM 80 Raportti Nro 2A:8

Näytteenotto avoimissa ja suljetuissa systeemeissä - yleiskatsaus menetelmiin ja kokemuksiin

Raportti on tehty, jotta saataisiin kootuksi teoreettiset ja käytännölliset selvitykset näytteenotosta avoimissa ja suljetuissa systeemeissä, koska kokemus osoittaa, että tällainen näytteenotto tuo mukanaan sekä käytännöllisiä että teknisiä ongelmia. Markkinoilta löytyy näytteenottimia, jotka sopivat muita paremmin kiintoaineiksi sisältäville vesille, kun taas suurinta osaa näytteenottimista voidaan käyttää vedessä, joka ei sisällä kiintoainetta.

Käyttökokemuksia asennetuista näytteenottimista Pohjoismaissa on koottu. Samoin on koottu selvityksiä näytteenottomenetelmistä ja -periaatteista avoimissa ja suljetuissa systeemeissä. Tämä materiaali on arvioitu ja raportti käsittelee tekijöitä, jotka on otettava huomioon, jotta saataisiin edustavia näytteitä sekä toimenpiteet, jotka voivat vähentää kunnossapito- ja puhdistustyötä.

Jatkotyö liittyy näytteenottoon NM 80-projektin puitteissa hahmotellaan raportissa.

Yhteyshenkilö tätä työtä varten on Otto Graff, PFI, Oslo.

Kopioita täydellisestä raportista voi tilata yhteyshenkilön välityksellä tai suoraan seuraavalla sivulla ilmoitetuista laitoksista.

Avainsanat:

effluents

reproducibility

samplers

Otto Graff, PFI

Kahdeksan jaksottaisen näytteenottimen tutkimus jätevesille
NM 80 Raportti Nro 2A:9

Jaksottaisia näytteenottimia jätevesille

Raportti sisältää tulokset sekä teknisiä että käytännön tietoja kahdeksasta jaksottaisesta näytteenottimesta, joita on testattu kuitulevytehtaan jätevedellä. Kokeet on suoritettu sekä sen selvittämiseksi ottavatko näytteenottimet edustavia näytteitä että pitäen silmällä käyttövarmuutta. Kokeissa käytettiin 4 tyhjänäytteenotinta, 2 paineilmanäytteenotinta, 1 kauhanäytteenotin ja 1 pumppunäytteenotin ja nämä valittiin markkinoilla saatavilla olevista näytteenottimista.

Tulokset osoittavat, etteivät kaikki markkinoilla olevat näytteenottimet sovellu näytteenottoon kiintoainepitoisista nesteistä. Havaittiin esim. että yksinkertaiset näytteenottimet eivät ottaneet edustavia näytteitä ja että kiintoaineen aiheuttama häiriö saattoi vaikuttaa tulokseen. Tutkimukset

osoittivat myös, että yksinkertaiset näytteenottimet teknisesti tuli asettaa muiden edelle ja tällä on muun muassa merkitystä rutiininomaisen puhtaanapidon järjestämisen kannalta.

Puutteista, joita löytyi, on keskusteltu vastaavien laitetoimittajien kanssa ja tällöin on saatu tietoon, että parannuksia tullaan tekemään, sikäli kuin se on mahdollista.

Yhteyshenkilö tätä työtä varten on Otto Graff, PFI, Oslo.

Raporttia voidaan tilata yhteyshenkilön kautta tai joltakin tutkimukseen osallistuneelta laitokselta.

Avainsanat:

dispersions

samplers

testing

water pollution

Brita Starck:

Mittaparametrien korrelaatio ainetyyppien kanssa

NM 80 Raportti Nro 2B:5

Yhteys mittaparametrien ja jätevesien sisältämien yhdisteiden välillä on tutkittu

Työ on tulos kirjallisuuskatsauksesta käsittäen pääasiassa ajanjakson 1965-1975. Tarkoituksena on ollut löytää korrelaatioita metsäteollisuuden jätevesien valvonnassa käytettyjen mittaparametrien ja jätevesissä esiintyvien aineiden välillä. Lyhyt kuvaus käytetyistä määritysmenetelmistä sisältyy raporttiin.

Kaksi tärkeää jätevesiparametria ovat orgaaninen kuormitus ja kiintoaine.

Selvityksestä ilmenee, että hapetusparametreistä dikromaatilla määritetty kemiallinen hapenkulutus COD_{Cr} parhaiten vastaa teoreettista hapenkulutusta, $ThOD$. Määritys tehtiin tunnetuista yhdisteistä, jotka sisältyvät metsäteollisuuden jätevesiin.

Mitään tilastomatemattista kirjallisuusaineiston käsittelyä ei ole katsottu tarkoituksenmukaiseksi suorittaa, koska annettu taustainformaatio on yleensä ollut epätyydyttävää - joko käytettyä analyysimenetelmää ei ole täsmennetty tai näytteen laatu tai alkuperä ei ole ollut selvästi määritetty. Todetaan, että eri ajankohdilta ja eri paikoista kerättyyn analyysiaineistoon sisältyy riski, että se tuottaa enemmän harmia kuin hyötyä.

Raportti käsittää 37 sivua, 2 kuvaa, 13 taulukkoa ja 36 kirjallisuusviitettä.

Tämä työ käsittää osan työstä joka on suoritettu vaihe 1:n aikana tarkoituksella lisätä tietämystä metsäteollisuuden jätevesien koostumuksesta. Työ on suoritettu Oy Keskuslaboratoriossa (KCL) Helsingissä.

Yhteyshenkilö on kirjoittaja tai osaprojektin johtaja P.O. Bethge Svenska Träforskningsinstitutet¹issa. Lisäkopioita raportista voi tilata joltakin projektiin osaaottavalta laitokselta.

Avainsanat:

chemical analysis

correlation

effluents

L. Landner, L. Lindeström, O. Lindén:

Metsäteollisuuden jätevesipäästöjen vaikutus vesistöissä

Olemassaolevan tietouden yhteenveto

NM 80 Raportti Nro 2B:8

Metsäteollisuuden päästöjen vaikutukset vesistössä - nykyinen tietämys

Raportti on yhteenveto nykypäivän tietämyksestä koskien metsäteollisuuden päästöjen biologisia vaikutuksia vesistöissä. Ongelmaa käsitellään ottaen huomioon hydrologisten ja maantieteellisten olosuhteiden vaikutus vaikutusten intensiteettiin ja leviämiseen ajallisesti ja alueellisesti.

Läpikäynti on suoritettu, pitäen lähtökohtana osittain erilaisia mitattavia ominaisuuksia jätevesissä esiintyvistä aineryhmistä (kuten happea kuluttavat, suspendoituneet, valoa absorboivat, pH:ta muuttavat, toksiset, rehevöittävät aineet) osittain yksittäisten aineiden pitoisuuksia jätevedessä. Edelleen esitetään parikymmentä konkreettista tapausta, joissa vaikutukset kyseessä oleviin vesistöihin kuvataan.

Perustuen ekologisiin punnintoihin ehdotetaan harkintakriteeriot metsäteollisuuden päästöjen vaikutuksille. Vaikutusten ajallisen keston ja vaikutusalueen suuruuden tulee olla suuntaa näyttävä sille kuinka vakavia vaikutusten katsotaan olevan. Priorisointilistassa esitetään minkä tyyppisiä mittauksia jätevesille pitää suorittaa, jotta saadaan pohjaa sen perustelulle kuinka vahingot vesistöissä voidaan välttää.

Yhteyshenkilö tätä työtä varten on Lars Landner, Institutet för Vatten- och Luftvårdsforskning, Tukholma, puhelin 08/249680.

Kopioita täydellisestä raportista voi tilata yhteyshenkilön kautta tai jonkin tutkimukseen osallistuneen laitoksen kautta.

Avainsanat:

biological tests

effluents

paper industry

pulp industry

water pollution

water quality

Bengt Eriksson, Lars Sjöström, Robert Ådahl

TOD-mittarin kokeilu

NM 80 Raportti Nro 2B:9

Kaksi erilaista mittaria kokonaishapenkulutuksen (TOD) määrittämiseen on kokeiltu.

Jäteveden orgaanisen aineen kokonaispitoisuus voidaan ilmaista jäteveden teoreettisena hapenkulutuksena, ThOD. Tämä parametri määritellään veden sisältämien orgaanisten yhdisteiden hapenkulutuksena kokonaishapetuksessa. Hyviä likiarvoja teoreettiselle kokonaishapenkulutukselle voidaan saada kahdella periaatteessa erilaisella menetelmällä:

- Märkähapetuksella hapetusaineena dikromaatti määritetään parametri, jota tavallisesti kutsutaan COD:ksi (chemical oxygen demand).
- Viime aikoina on markkinoille tullut instrumentteja, joissa näyte hapetetaan hapen avulla korkeassa lämpötilassa. Hapenkulutus poltossa mitataan ja arvo ilmoitetaan kokonaiskulutuksena, TOD. Tässä raportissa selvitetään kokemuksia kahdesta tällaisesta TOD-laitteesta, Ionics Total Oxygen Analyzer, malli 225 ja Philips TOD-mittari PW 9625.

Nämä laitteet toimivat suurinpiirtein samalla tavoin, mutta komponentit ovat eri tavoin rakennettuja. Erityisesti eroaa metodiikka, jolla happi syötetään kantokaasuun ja mitataan siinä. Periaatteessa laitteet toimivat seuraavalla tavalla:

Näyte, josta orgaaninen aines analysoidaan, injektoidaan kantokaasuvirtaan (typpikaasu), joka sisältää tunnetun määrän happea. Näyte poltetaan sen jälkeen korkeassa lämpötilassa reaktoriputkessa, jolloin vesi höyrystyy ja orgaaniset aineet hapetuvat hiilidioksidiksi ja vedeksi. Happipitoisuuden vähenemä mitataan detektorissa, joka on reaktorin jälkeen, minkä jälkeen näytteen kokonaishapenkulutus (TOD-arvo) tulostetaan piirturilla.

Ionics-laite on tukevatekoinen ja rakenteeltaan suhteellisen yksinkertainen.

Tässä laitteessa tapahtuu hapen syöttö kantokaasuun, kun se kulkee silikonikumiletkussa, joka päästää ilmaa lävitseen vakionopeudella. Happipitoisuus kantokaasussa polton jälkeen määritetään mittauskennossa, jossa on lyijy-platina-elektrodi-pari kaliumhydroksidiliuoksessa.

Philipsin laitteessa happi kehitetään elektrolyyttisesti erikoisissa zirkoniumdioksidikennossa ja syötetään kantokaasuvirtaan. Happipitoisuuden mittaaminen kantokaasussa polton jälkeen tapahtuu vastaavanlaisessa kennossa. Kennojen toiminta perustuu erityisiin elektrolyyttisiin ominaisuuksiin, joita zirkoniumoksidilla on lämpötiloissa yli 600°C.

Molemmissa laitteissa on kertanäytteen tai standardiliuoksen analyysiaika 3-5 minuuttia. Näytemäärät ovat molemmissa tapauksissa pieniä eikä suurehkoja hiukkasia voida kummassakaan laitteessa sallia.

Saadut TOD-arvot täsmäävät varsin hyvin laskettujen ThOD-arvojen kanssa tunnetuille aineille. Erot eivät ole suurempia kuin mitä voidaan sallia jätevesien analysoinnissa.

Toistettavuus Ionics-laitteessa oli hyvä ja laite toimi stabiilisti. Tutkittu Philips'in laite osoitti huonoa toistettavuutta, johtuen lähinnä huonosta stabiliteetista.

Tähänastiset tutkimukset osoittavat, että Ionics-laite on käyttökelpoinen laboratoriolaitteena mitattaessa TOD-arvoja suodattetuista metsäteollisuuden prosessi- ja jätevesistä. Philipsin laitetta ei nykyisessä muodossaan (jos lähdetään siitä, että tutkittu laiteyksilö on edustava) voida suositella näihin tarkoituksiin. Laitetoimittaja on kuitenkin ilmoittanut, että laitteeseen on suoritettu muutoksia.

Raportti sisältää yksityiskohtaisia laitekuvauksia sekä lisäselvityksiä käyttökokemuksista.

Yhteyshenkilö tätä työtä varten on Philipsin laitteen osalta Lars Sjöström, Svenska Träforskningsinstitutet, Tukholma, puhelin 08-224340 ja Ionics'in laitteen osalta Brita Starck, Oy Keskuslaboratorio, Helsinki, puhelin 460411.

Raporttia voidaan tilata joltakin tutkimukseen osallistuneelta laitokselta.

Avainsanat:

chemical analysis
total oxygen demand
instrument characteristics
measuring instruments
water pollution

Per Olof Bethge
Svenska Träforskningsinstitutet
Metsäteollisuuden jätevesipäästöjen karakterisointi
NM 80 Raportti Nro 2B:10

Metsäteollisuuden jätevesipäästöjen karakterisointi

Raportissa ehdotetaan menetelmiä jätevesien epäpuhtausmäärien määrittämiseksi ja tältä pohjalta suositellaan menetelmää metsäteollisuuslaitosten päästöjen valvomiseksi.

Koko orgaanisen aineen määrä on ensisijassa määritettävä. Yleensä on myös tehtävä jako suspendoituneen ja liuenneen aineksen välillä. Tietyissä tapauksissa voi olla perusteltua edelleen jako liennut aineosa helposti hapettuvaan ja vaikeasti hapettuvaan osaan.

Mittaustekniikkaa voidaan muunnella ja soveltaa ottaen huomioon kontrolloitavan laitoksen luonnetta ja paikallisia olosuhteita. Tulokset ilmoitetaan hapenkulutussyksikköinä ts. orgaanisen aineen päästömäärät lasketaan hapenkulutukseksi, joka vastaa täydellistä hapettamista. Jos mittaukset eivät suoraan anna tulosta hapenkulutussyksikköinä esim. kiintoaineen punnitus, hapenkulutus lasketaan käyttämällä määrättyjä muuntokertoimia.

Epäorgaanisista aineista määritetään kiintoaine sekä liuenneet reagoivat yhdisteet.

Raportissa käsitellään ja perustellaan mahdollisuuksia jätevesipäästöjen luonnehtimiseksi. Lähtökohtana ovat osaksi laajat kirjallisuuskatsaukset, jotka koskevat jätevesien koostumusta ja niiden ympäristövaikutuksia ja osaksi projektissa saadut kokeelliset tulokset.

Yhdyshenkilö tätä työtä varten on Per Olof Bethge, Svenska Träforskningsinstitutet, Tukholma.

Raporttia voi tilata yhdyshenkilöltä tai joltakin tutkimukseen osallistuneelta laitokselta.

Avainsanat:

effluents
suspended solids
chemical oxygen demand
BOD
chemical analysis

Ber Olof Bethge, STFI

Brita Starck, KCL

Kiintoaineet metsäteollisuuden jätevesissä

NM 80 Raportti Nro 2B:12

Kiintoaineet metsäteollisuuden jätevesissä

Määritelmää käsitteelle kiintoaineet metsäteollisuuden jätevesissä ei voida perustaa tavallisille fysikaalisille peruskäsitteille. Käytännössä määrätään käsitteen sisältö valitsemalla analyysimenetelmä.

Raportissa "Kiintoaineet metsäteollisuuden jätevesissä" käsitellään ensiksi yleisesti käsitettä kiintoaine. Aineita käsitellään luonteensa ja alkuperänsä mukaan ja jaottelua seuraaviin päätyyppeihin ehdotetaan:

- 1) kuidut ja kuidun osat
- 2) epäorgaaniset hiukkaset
- 3) flokkautuneet aineet
- 4) soluaines biologisista puhdistuslaitoksista

Kahdella ensinmainitulla, kuiduilla ja epäorgaanisilla hiukkasilla, on erityinen merkitys, koska ne voivat muodostaa pohjaa peittäviä sedimenttejä.

Edelleen käsitellään erilaisia menetelmiä määrittää kiintoaine mm. suodattamalla. Suodatinmateriaalin rakenne, oli sitten kyseessä paperi, lasikuitusuodatin, kalvosuodatin tai pienisilmäinen viira, määrää suodattimen kyvyn pidättää erilaisia hiukkasia. Tavoitteen tulee määrätä millainen suodatinmateriaali valitaan.

Suhde kiintoaineiden kuivapainon ja niiden teoreettisen hapenkulutuksen välillä selvitetään myös. Tämän lisäksi esitetään, kuinka paino voidaan laskea ja ilmoittaa hapenkulutussyksiköissä.

Raportissa käsitellään lyhyesti kiintoainepitoisuuden mittausarvojen merkitystä metsäteollisuuden ympäristönsuojelukysymysten yhteydessä sekä yhteyttä emission ja immission välillä.

Yhteyshenkilöitä tätä työtä varten ovat Per Olof Bethge, Svenska Träforskningsinstitutet, Tukholma ja Brita Starck, Oy Keskuslaboratorio, Helsinki.

Raportti voidaan tilata yhteyshenkilöiltä tai joltakin tutkimukseen osallistuneelta laitokselta.

Avainsanat:

suspended solids
solids content
chemical analysis
water pollution
effluents

Lars Sjöström, STFI

Kemiallisen hapenkulutuksen määrittäminen metsäteollisuuden
jätevesistä

NM 80 Raportti Nro 2B:13

Märkähapetus dikromaattirikkihapolla antaa hyvän likiarvon
teoreettiselle hapenkulutukselle.

Projektissa Nordmiljö 80 on kysymys metsäteollisuuden jätevesien
karakterisoinnista muodostanut oleellisen osa-alueen. Näissä
puitteissa on ehdotettu, että orgaanisen aineen pitoisuus jä-
tevesissä määritetään teoreettisena hapenkulutuksena (ThOD,
theoretical oxygen demand) ts. sinä happimääränä, joka kuluu
orgaanisen aineksen täydelliseen hapetukseen.

Teoreettinen hapenkulutus voidaan mitata tyydyttävällä tarkkuu-
della ja toistettavuudella kahdella periaatteessa erilaisella
tavalla, nimittäin polttamalla korkeassa lämpötilassa ja märkä-
poltolla. Ensin mainitussa tapauksessa mitataan hapenkulutus
ja tulos ilmoitetaan TOD-arvona (TOD = total oxygen demand).
Jälkimmäisessä tapauksessa puhutaan COD-määrityksestä (COD =
chemical oxygen demand).

Tämä raportti käsittelee teoreettisen hapenkulutuksen määrittä-
mistä märkähapetuksella dikromaattirikkihapolla, joka antaa
COD_{Cr}-arvon (TOD-määritystä käsitellään NM 80 raportissa 2B:9).

Parametria COD_{Cr} alettiin yleisesti käyttää jätevesille ensin
Amerikassa, mutta se on viime vuosina kohdannut kasvavaa kiin-
nostusta myös Euroopassa ja Pohjoismaissa. Yleensä on määritys
suoritetu menetelmällä, joka on standardisoitu USA:ssa.

Amerikkalaista satandardimenetelmää on kritisoitu useilta koh-
din. On asetettu kyseenalaiseksi onko hapetus täydellinen ts.
saadaanko oikea arvio ThOD:sta. Edelleen on katsottu, että
suoritus vie liian pitkän ajan ja että elohopeasuolojen käyt-
töön reagenssina liittyy ympäristönsuojeluongelma.

Nordmiljö 80:n puitteissa on menetelmää tutkittu perusteelli-
sesti. Tällöin on osoitettu, että se - ainakin metsäteollisuuden

jätevesillä - antaa hyväksyttävän likiarvon ThOD:lle. Elohopealisäys on useimmille näytetyypeille tarpeeton. Käyttämällä suurempaa rikkihappoväkevyyttä kuin standardimenetelmässä esitetään voidaan hapetus suorittaa korkeammassa lämpötilassa, jolloin analyysiaikaa voidaan huomattavasti lyhentää.

Raportissa tehdään selkoa perusteellisesti kokeellisesta taustasta, johon edellä mainitut lopputoteamukset nojautuvat.

Yhteyshenkilöitä ovat Per Olof Bethge ja Lars Sjöström, Svenska Träforskningsinstitutet, Tukholma.

Raporttia voidaan tilata yhteyshenkilöiden välityksellä tai joltakin tutkimukseen osallistuneelta laitokselta.

Avainsanat:

chemical analysis

chemical oxygen demand

water pollution

water analysis

